EINE METHODE ZUR OPTIMIERUNG DER STRUKTUR VON ZUSTANDSGLEICHUNGEN UND IHRE ANWENDUNG ZUR AUFSTELLUNG EINER FUNDAMENTALGLEICHUNG FÜR SAUERSTOFF

JOHANNES EWERS

1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544708_0027

EINE METHODE ZUR OPTIMIERUNG DER STRUKTUR VON ZUSTANDSGLEICHUNGEN UND IHRE ANWENDUNG ZUR AUFSTELLUNG EINER FUNDAMENTALGLEICHUNG FÜR SAUERSTOFF

DOKTORARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
der Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von

JOHANNES EWERS

Salzkotten-Verne

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Doktorarbeit eingereicht am : 24. Juni 1981
Tag der mündlichen Prüfung : 24. Juli 1981

Referent : Prof. Dr.-Ing. W. Wagner
Korreferent : Prof. Dr. phil. F. Kohler

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent am Institut für Thermodynamik der Technischen Universität Braunschweig und am Institut für Thermo- und Fluiddynamik der Ruhr-Universität Bochum.

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. W. Wagner, der diese Untersuchungen anregte und ermöglichte, ihre Durchführung in großzügiger Weise unterstützt und in zahlreichen Diskussionen zum Gelingen der Dissertation beigetragen hat.

Darüber hinaus gilt mein Dank Herrn Professor Dr. phil. F. Kohler, der die Arbeit mit fördernd dem Interesse verfolgte und freundlicherweise das Korreferat übernommen hat.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Experimentelle Thermodynamik möchte ich für ihre Anregungen und wohlwollende Hilfsbereitschaft danken.

Bochum, Juni 1981

Johannes Gross

Inhaltsverzeichnis

Seite

Formelzeichen VII

1. Einleitung und Problemstellung 1

2. Die Fundamentalgleichung für die freie Energie 4
   2.1. Die freie Energie und die anderen Zustandsgrößen 6
   2.2. Der Phasenübergang flüssig-gasförmig 8

3. Methoden zur Anpassung empirischer Zustandsgleichungen 9
   3.1. Grundsätzliches zur Anpassung eines funktionalen Ansatzes 10
   3.2. Methoden zur simultanen Anpassung an Meßwerte unterschiedlicher Zustandsgrößen 14
   3.3. Zur Anpassung der Fundamentalgleichung der freien Energie 19

4. Meßwertauswahl und Varianzbestimmung für Sauerstoff 22
   4.1. Tripelpunkt, Siedepunkt und kritischer Punkt 24
   4.2. p,ρ,T - Daten 25
      4.2.1. Ausgewählter Datensatz 25
      4.2.2. Varianzbestimmung 32
   4.3. Sättigungsgrößen 34
      4.3.1. Dampfdruck 34
      4.3.2. Dichten des gesättigten Dampfes und der siedenden Flüssigkeit 35
      4.3.3. Orthobare Dichten und Dampfdrücke (T,p_s,ρ',ρ''-Datensatz) 37
   4.4. Isochore Wärmekapazitäten 39
   4.5. Schallgeschwindigkeiten 39

5. Gleichungen für die Phasengrenzkurven von Sauerstoff 41
   5.1. Dampfdruckgleichung von Wagner, Ewers und Pentermann 41
   5.2. Siededichtengleichung von Pentermann und Wagner 42
   5.3. Eine neue Gleichung für die Taudichten 42

Seite

6. Eine neue Methode zur Optimierung funktionaler Ansätze..... 44
   6.1. Grundsätzliches Prinzip der Ansatzoptimierung..... 45
   6.2. Eine neue evolutionäre Optimierungsmethode (EOM) für die numerische Optimierung..... 50
      6.2.1. Der Strategiealgorithmus..... 51
      6.2.2. Steuerung der Mutation - Schrittweiten-optimierung..... 60
      6.2.3. Optimierung der Komponentenzahl der Parametervektoren..... 63
      6.2.4. Wesentliche Elemente zur Wahrung der Konvergenzsicherheit..... 65
      6.2.5. Wahl der Strategieparameter..... 68
   6.3. Einsatz der neuen Strategie für die Optimierung funktionaler Ansätze..... 73
      6.3.1. Die Problemaufbereitung..... 73
      6.3.2. Anwendung auf die Optimierung einer Virial-zustandsgleichung für das Gasgebiet von Sauerstoff..... 78

7. Optimierung der Struktur einer Fundamentalgleichung der freien Energie für Sauerstoff..... 84
   7.1. Die Wahl des allgemeinen funktionalen Ansatzes und der Einsatz der evolutionären Optimierungsmethode..... 84
   7.2. Ergebnisse der Optimierung funktionaler Ansätze für die freie Energie von Sauerstoff..... 88

8. Die neue Fundamentalgleichung für Sauerstoff..... 95

9. Diskussion der neuen Zustandsgleichung..... 98
   9.1. Vergleich der Gleichung mit den Meßwerten..... 99
      9.1.1. Die Darstellung der p,ρ,T-Meßwerte..... 99
      9.1.2. Die Wiedergabe der Phasengrenzkurven..... 105
      9.1.3. Das Verhalten im kritischen Gebiet..... 105
      9.1.4. Der Vergleich mit nicht angepaßten Zustandsgrößen..... 108
         9.1.4.1. Schallgeschwindigkeit..... 108
         9.1.4.2. Isochore Wärmekapazität..... 108

Seite

9.2. Diskussion der funktionalen Form der neuen Gleichung 112

10. Zusammenfassung 114

11. Literaturverzeichnis 116

12. Anhang 123

12.1. Das totale Differential der Funktion $\phi(\delta,\tau)$ 123

12.2. Herleitung der wichtigsten Zustandsgrößen als Funktion der freien Energie $\phi(\delta,\tau)$ 123

12.3. Die Berechnung der Varianzen für die Anpassung von p,ρ,T-Daten und Maxwellkriterium 126

12.4. Datensatz der orthobaren Dichten für Sauerstoff 130

Lebenslauf 133

Formelzeichen

Größen und Zahlenwerte

a	anpaßbare Koeffizienten
	Laufindex der Populationen
b	anpaßbare Koeffizienten
c_p	isobare Wärmekapazität
c_v	isochore Wärmekapazität
E	Elter
f	molare freie Energie
F	Wert der F-Verteilung
	Faktor
g	molare freie Enthalpie
	Generationslaufzahl
G	Gebiet im Bereich der reellen Zahlen
h	molare Enthalpie
i	Laufindex
I	Endwert des Laufindex i
j	Laufindex
J	Endwert des Laufindex j
k	Laufindex
K	Endwert des Laufindex k
	Differenzgröße = $(p - RT\rho)/(RT\rho^2)$
l	Laufindex
L	Endwert des Laufindex l
m	Laufindex (für Meßwerte)
M	Mutant
	Endwert des Laufindex m
	Anzahl von Meßwerten
	Zahl der Paarungen
	Molmasse, $M_{O_2} = 31{,}9988$ g/mol
n	anpaßbare Koeffizienten
N	wahrer Wert des Koeffizienten n
	Populationsstärke
	Endwert des Laufindex ν
p	Druck
P	Population

Q	Qualität
	Standardabweichung
r	Verdampfungsenthalpie
	Parameter
R	allgemeine Gaskonstante = 8,31434 J/(mol/K)
R^n	Bereich der reellen Zahlen
s	molare Entropie
	Standardabweichung
s^2	Varianz
t	Parameter
T	absolute Temperatur
u	molare innere Energie
v	molares Volumen
	Laufindex der Populationsverzweigung
V	maximale Anzahl verzweigter Populationen
w	Schallgeschwindigkeit
x	unabhängige Variable
X	wahrer Wert einer Zufallsvariablen x
y	unabhängige Variable
Y	wahrer Wert einer Zufallsvariablen y
z	abhängige Variable
	Zahl der Nachkommen eines Elter
Z	wahrer Wert einer Zufallsvariablen z
	zulässige Zahl von Nachkommen
	Realgasfaktor = $p/(RT\rho)$
ZN	Zufallszahlen einer Normalverteilung
ZF	Zufallszahlen einer logarithmischen Normalverteilung

α	Parameter
γ	Isentropenexponent = c_p/c_v
δ	reduzierte Dichte = ρ/ρ_k
Δ	Abweichung
$\Delta\delta$	transformierte Dichte = $(\delta - 1)/\delta = 1 - \rho_k/\rho$
$\Delta\tau$	transformierte Temperatur = $(\tau - 1)/\tau = 1 - T/T_k$
ε	Rechengenauigkeit
ξ	transformierte unabhängige Variable
ζ	transformierte abhängige Variable
λ	Laufindex

Λ	Endwert des Laufindex λ
μ	Mittelwert
ν	Freiheitsgrad
	Laufindex
π	reduzierter Druck = p/p_k
ρ	molare Dichte
σ	Standardabweichung
σ^2	Varianz
τ	inverse reduzierte Temperatur = T_k/T
ϕ	dimensionslose freie Energie = $f/(RT)$
χ^2	Fehlerquadratsumme der Maximum-Likelihood Methode
ψ	Fehlergleichung
Ψ	wahrer Wert der Zufallsgröße ψ

hochgestellte Indizes

allg	allgemein
r	real
T	allein von der Temperatur abhängig
τ	allein von der reduzierten Temperatur abhängig
v	vorkorreliert
o	im Zustand idealer Gase
'	siedende Flüssigkeit
"	gesättigter Dampf
^	Kennzeichnung eines Vektors

tiefgestellte Indizes

b	bester Wert
B	Boylepunkt
C	Crossing-over
E	Elter
ges	gesamt
k	am kritischen Punkt
krit	kritisch
M	Meßwert
Mess	Meßwert

RD	rektilinearer Durchmesser
PV	Populationsverzweigung
s	Schrittweite
	schlechtester Wert
	Sättigungszustand
t	am Tripelpunkt
Wp	Wendepunkt
o	im Bezugszustand

1. Einleitung und Problemstellung

Die thermodynamischen Eigenschaften von Stoffen lassen sich mit Hilfe von *thermischen* und *kalorischen Zustandsgleichungen*, die auch in *Fundamentalgleichungen* zusammengefaßt werden können, umfassend beschreiben. Durch physikalische Gesetzmäßigkeiten eindeutig festgelegte funktionale Zusammenhänge sind jedoch nicht bekannt. Deshalb wurden fortwährend erhebliche Anstrengungen unternommen, geeignete Funktionen zur Beschreibung des Zustandsverhaltens von Fluiden zu entwickeln.

Die *molekulartheoretische* Behandlung des Problems mit Hilfe der statistischen Thermodynamik führt zu sehr komplexen Modellvorstellungen und Theorien, vgl. z.B. Barker und Henderson [1]. Hier steht dem möglichen Einblick in die physikalischen Zusammenhänge die quantitativ, häufig auch qualitativ unbefriedigende Meßwertwiedergabe gegenüber, vgl. Gubbins [2] . Um Fortschritte in dieser Richtung bemüht man sich durch stärkere Einbeziehung empirischer Zusammenhänge, vgl. z.B. Carnahan und Starling [3]. Dabei gewinnt der empirische Anteil gegenüber dem theoretischen immer größere Bedeutung je höher die Anforderungen an die Genauigkeit der Darstellung des meßtechnisch erfaßten Zustandsverhaltens sind, vgl. Beret und Prausnitz [4] sowie Haar, Gallagher und Kell [5].

Demgegenüber stehen die Bemühungen, auf *rein empirischem* Wege Zustandsgleichungen aufzustellen. Aus diesen Bestrebungen stammen in der Regel diejenigen Gleichungen, die heute für die "genaue" Darstellung des Zustandsverhaltens - zum Beispiel für die Erstellung von Zustandstafeln - verwendet werden. Ihre Entwicklung begann mit den Versuchen, die Zustandsgleichung des idealen Gases von Boyle-Mariotte durch geeignete Korrekturen dem Verhalten realer Gase anzunähern, vgl. van der Waals [6], Redlich und Kwong [7]. Im Bemühen, nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ das experimentell bestimmte Zustandsverhalten im Rahmen der Meßunsicherheit darzustellen, gelangte man zu immer umfangreicheren Funktionen. Diese Tendenz wird in Bild 1 an Hand einiger entwicklungsspezifischer Gleichungen verdeutlicht. Die Gleichungen sind nach der Anzahl ihrer anpaßbaren Koeffizienten über der gewichteten Standardabweichung aufgetragen, wobei diese die auf die Meßgenauigkeit bezogenen Abweichungen der Gleichungen von den Meßwerten darstellt. Als sinnvoller Grenzwert dieser Standardabweichung gilt die Zahl Eins, was

einer Wiedergabe der Meßwerte innerhalb der Meßwertstreuung entspricht. Die Gleichungen, die alle an denselben p,ρ,T-Datensatz für Sauerstoff angepaßt wurden, liegen auf einer Kurve. Sie kann qualitativ als untere Grenzkurve für alle übrigen Zustandsgleichungen angesehen werden.

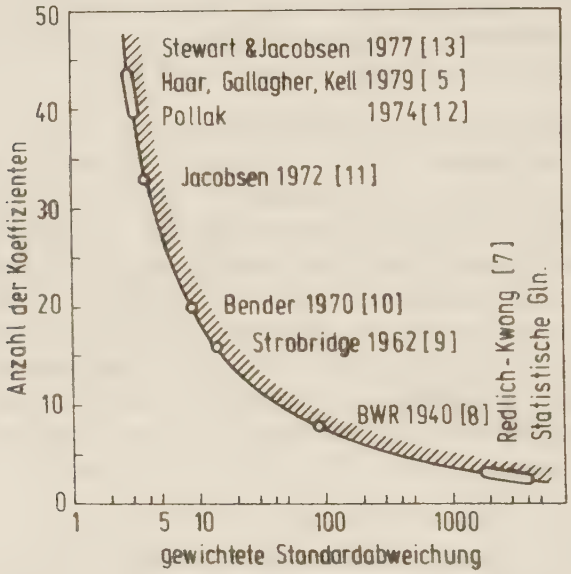

Bild 1: Auftragung entwicklungsspezifischer Gleichungen nach der Zahl ihrer anpaßbaren Koeffizienten über der gewichteten Standardabweichung

$$s = \sqrt{\chi^2/(M-I)}$$

mit

χ^2 = gewichtete Fehlerquadratsumme, vgl. Gln.(3.12), (3.13) und (3.20) bis (3.25)
M = Zahl der Meßwerte
I = Zahl der Koeffizienten

aus der Anpassung an die p,ρ,T-Daten und die Phasengleichgewichtsbedingungen für Sauerstoff

Dieses Diagramm zeigt die zum Teil unbefriedigende Entwicklung auf dem Gebiet empirischer Zustandsgleichungen. Sie besitzt im wesentlichen zwei Aspekte:

1. Seit der von Benedict, Webb und Rubin (BWR) [8] 1940 entwickelten Zustandsgleichung sind Verbesserungen in der Darstellung des Zustandsverhaltens von Fluiden im wesentlichen nur dadurch erreicht worden, daß Zustandsfunktionen mit einer immer größeren Zahl anpaßbarer Koeffizienten aufgestellt wurden. Dabei sind über die reine Virialreihe und die BWR-Form hinaus kaum neue Funktionsformen mit Erfolg eingeführt worden. Ferner zeigt sich, daß bei steigender Parameterzahl die mit weiteren zusätzlichen Termen erzielten Verbesserungen immer geringer werden.

2. Trotz der großen Koeffizientenzahlen sind alle bisherigen Gleichungen, die das gesamte fluide Gebiet beschreiben sollen, nicht in der Lage, die Umgebung des kritischen Punktes korrekt zu erfassen. Aufgrund der dort vorhandenen beschränkten Anpassungsfähigkeit werden auch im Bereich oberhalb der kritischen Temperatur die Meßwerte nicht innerhalb ihrer Meßgenauigkeit erfaßt. Aus diesem Grunde wird selbst mit Gleichungen von 40 und mehr Termen nicht der Idealwert 1 der Standardabweichung erreicht, vgl. Bild 1.

Eine wesentliche Ursache für den in Bild 1 dargestellten Trend in der Entwicklung der Zustandsgleichungen ist die Tatsache, daß bei der Aufstellung von funktionalen Ansätzen für Zustandsgleichungen in der Regel weder die Form und die Wirkung der jeweiligen Terme noch ihre Anzahl im einzelnen analysiert, sondern nach weitgehend subjektiven Gesichtspunkten festgelegt wurden. Eine systematische Optimierung der Struktur der Ansatzfunktionen fand nicht statt; es sind auch keine geeigneten Strategien vorhanden. Allein für entsprechende Probleme mit einer unabhängigen physikalischen Variablen, z.B. Dampfdruckgleichungen, ist mit der von Wagner [14] entwickelten neuen Version einer Regressionsanalyse eine wirksame Methode der Ansatzoptimierung gegeben.

Aufgabe dieser Arbeit ist es, für die Entwicklung von Zustandsgleichungen das Auffinden funktionaler Ansätze zu systematisieren und nach möglichst objektiven Kriterien auszurichten. Mit diesem Ziel soll eine geeignete Strategie der Optimierung funktionaler Ansätze entwickelt werden. Dadurch werden die Voraussetzungen geschaffen, zu neuen geeigneteren Gleichungsstrukturen und somit zu grundsätzlichen Verbesserungen empirischer Zustandsgleichungen gelangen zu können.

Angesichts der extremen Strukturen, wie sie bei der Ansatzoptimierung für Zustandsgleichungen auftreten, soll eine in solchen Fällen grundsätzlich vorteilhafte, nicht deterministische Strategie entwickelt werden. Diese im folgenden als evolutionäre Optimierungsmethode (EOM) bezeichnete Strategie wird in der Nachahmung wesentlicher Prinzipien der biologischen Evolution entwickelt. Sie ist in die Kategorie der "lernfähigen" Random Search Methoden einzuordnen.

Am Beispiel der Entwicklung einer neuen Zustandsgleichung für Sauerstoff soll die Wirksamkeit der neuen Methode gezeigt werden. Unter Verwendung verschiedener Funktionsformen wird eine Fundamentalgleichung in der freien Energie aufgestellt, die das gesamte fluide Zustandsgebiet für Temperaturen vom Tripelpunkt (54,361 K) bis zum Boylepunkt (406,29 K) und Drücken bis über 800 bar korrekt erfaßt. Sie liefert vor allem auch in der Umgebung des kritischen Punktes eine gute Wiedergabe der Meßwerte. Nur in dessen unmittelbarer Umgebung sind systematische Fehler besonders in den abgeleiteten Größen der Schallgeschwindigkeit und der isochoren Wärmekapazität festzustellen.

2. Die Fundamentalgleichung für die freie Energie

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik existiert eine als Entropie bezeichnete Funktion S(U,V) der extensiven Zustandsgrößen innere Energie U und Volumen V, die in der Nähe der Gleichgewichtszustände definiert ist. Sie strebt bei irreversiblen Änderungen im System einem Maximum zu. Jeder Gleichgewichtszustand wird also durch den Extremwert der Funktion S(U,V) eindeutig bestimmt; diese wird daher auch [illegible] oder [illegible] genannt, denn aus ihr lassen sich alle thermodynamischen Informationen eines betrachteten Systems

ermitteln. Die gleiche Information wie S(U,V) beinhaltet auch die Beziehung U(S,V) sowie alle aus dieser Gleichung durch Legendre Transformation zu gewinnenden Funktionen. Jene Fundamentalgleichung, die als unabhängige Variable die meßtechnisch unmittelbar zugänglichen Zustandsgrößen Volumen V und Temperatur T enthält, ist die Fundamentalgleichung der freien Energie (oder Helmholtz Energie) F(V,T). In dieser Arbeit soll daher eine Fundamentalgleichung für die freie Energie in der Form*:

$$f = f(\rho,T) \tag{2.1}$$

entwickelt werden.

2.1. Die freie Energie und die anderen Zustandsgrößen

Die freie Energie läßt sich in einen Idealanteil $f^o(\rho,T)$ und einen Realanteil $f^r(\rho,T)$ aufspalten:

$$f(\rho,T) = f^o(\rho,T) + f^r(\rho,T) \; . \tag{2.2}$$

Der Idealanteil wiederum läßt sich darstellen als

$$f^o(\rho,T) = f^{o,T}(T) + RT \ln \frac{\rho}{\rho_o} \tag{2.3}$$

mit der Bezugsdichte ρ_o, vgl. Gl.(2.5), der allgemeinen Gaskonstante R und einem allein von der Temperatur abhängigen Anteil

$$f^{o,T}(T) = h_o^o + \int_{T_o}^{T} c_p^o dT - RT - Ts_o^o - T \int_{T_o}^{T} \frac{c_p^o - 1}{T} dT \; . \tag{2.4}$$

c_p^o ist die isobare Wärmekapazität im Zustand des idealen Gases; die Enthalpie h_o^o und die Entropie s_o^o sind frei wählbare Bezugsgrößen im Bezugszustand $T = T_o$, $p = p_o$ und

$$\rho_o = \frac{p_o}{RT_o} \; . \tag{2.5}$$

Die Fundamentalgleichung der freien Energie lautet also mit den Gln. (2.2) und (2.3)

$$f(\rho,T) = f^{o,T}(T) + RT \ln \frac{\rho}{\rho_o} + f^r(\rho,T) \; . \tag{2.6}$$

---

*) Mit Ausnahme von Temperatur T und Druck p sind alle anderen Zustandsgrößen immer als auf 1 mol Substanz bezogene Zustandsgrößen anzusehen. Dies wird aus Gründen der Übersichtlichkeit im folgenden nicht mehr ausdrücklich erwähnt.

Aus rechentechnischer Sicht (Rundungsfehlerprobleme) sowie aus Dimensionsgründen ist es zweckmäßig, Temperatur und Dichte auf ihre kritischen Werte (Index k) zu normieren und die freie Energie durch das Produkt von Gaskonstante und Temperatur zu reduzieren. Mit der normierten inversen Temperatur

$$\tau = T_k/T \tag{2.7}$$

und der normierten Dichte

$$\delta = \rho/\rho_k \tag{2.8}$$

folgt für die dimensionslose freie Energie die Fundamentalgleichung

$$\phi(\delta,\tau) = \frac{f}{RT} = \phi^{o,\tau}(\tau) + \ln\frac{\delta}{\delta_o} + \phi^r(\delta,\tau) \ . \tag{2.9}$$

Das totale Differential dieser Funktion liefert die Verbindung zu den übrigen Zustandsgrößen, vgl. Anhang 12.1,

$$d\phi = \frac{p}{\rho RT}\ \frac{1}{\delta}\, d\delta + \frac{u}{RT}\,\frac{1}{\tau}\, d\tau \tag{2.10}$$

mit u als der inneren Energie.

Aus den Eigenschaften des vollständigen Differentials und den Gln. (2.9) und (2.10) erhält man für den Druck

$$p = \rho RT\ (1 + \delta\phi^r_\delta) \quad \text{*)} \ . \tag{2.11}$$

Analog zu Gl.(2.11) folgt aus dem totalen Differential für die innere Energie

$$\frac{u}{RT} = \tau(\phi^{o,\tau}_\tau + \phi^r_\tau) \tag{2.12}$$

Für die wichtigsten übrigen Zustandsgrößen ergeben sich in der dimensionslosen Darstellung folgende im Anhang 12.2 hergeleitete Berechnungsvorschriften:
Enthalpie h:

$$\frac{h}{RT} = 1 + \tau(\phi^{o,\tau}_\tau + \phi^r_\tau) + \delta\phi^r_\delta \tag{2.13}$$

---

*) ϕ^r_δ bezeichnet die partielle Ableitung $\frac{\partial\phi^r}{\partial\delta}$; allgemein: $y_x = \frac{\partial y}{\partial x}$

Entropie s:

$$\frac{s}{R} = \tau(\phi^{o,\tau}_{\tau} + \phi^{r}_{\tau}) - \phi^{o,\tau} - \ln\frac{\delta}{\delta_o} - \phi^{r} \qquad (2.14)$$

freie Enthalpie g:

$$\frac{g}{RT} = 1 + \phi^{o,\tau} + \ln\frac{\delta}{\delta_o} + \phi^{r} + \delta\phi^{r}_{\delta} \qquad (2.15)$$

isochore Wärmekapazität c_v:

$$\frac{c_v}{R} = -\tau^2(\phi^{o,\tau}_{\tau\tau} + \phi^{r}_{\tau\tau}) \qquad (2.16)$$

isobare Wärmekapazität c_p:

$$\frac{c_p}{R} = \frac{c_v}{R} + \frac{(1+\delta\phi^{r}_{\delta} - \delta\tau\phi^{r}_{\delta\tau})^2}{1+2\delta\phi^{r}_{\delta}+\delta^2\phi^{r}_{\delta\delta}} \qquad (2.17)$$

Schallgeschwindigkeit w:

$$\frac{w^2}{R(10^3M)T} = 1+2\delta\phi^{r}_{\delta}+\delta^2\phi^{r}_{\delta\delta} - \frac{(1+\delta\phi^{r}_{\delta}-\delta\tau\phi^{r}_{\delta\tau})^2}{\tau^2(\phi^{o,\tau}_{\tau\tau}+\phi^{r}_{\tau\tau})} \quad . \qquad (2.18)$$

Für die späteren Ausführungen ist die Kenntnis folgender Zusammenhänge von Nutzen:

Differenzgröße K:
auf die Dichte bezogene Abweichung des Realgasfaktors $Z = p/(\rho RT)$ vom Wert 1 des idealen Gases, vgl. Gl.(2.11):

$$K \equiv \left(\frac{p}{\rho RT} - 1\right)/\rho = \frac{1}{\rho_k}\,\phi^{r}_{\delta} \qquad (2.19)$$

Partielle Ableitung $p_\rho = (\partial p/\partial\rho)$, nach Gl.(2.11):

$$\frac{p_\rho}{RT} = 1 + 2\delta\phi^{r}_{\delta} + \delta^2\phi^{r}_{\delta\delta} \qquad (2.20)$$

Schallgeschwindigkeit als Funktion von $\gamma = (c_p/c_v)$, aus den Gln.(2.16 bis 2.18):

$$\frac{w^2}{R(10^3M)T} = \frac{c_p}{c_v}(1+2\delta\phi^{r}_{\delta}+\delta^2\phi^{r}_{\delta\delta}) \qquad (2.21)$$

2.2. Der Phasenübergang flüssig-gasförmig

Die im Phasenübergang flüssig-gasförmig koexistierenden Phasen unterliegen folgenden Gleichgewichtsbedingungen (Zustände der Flüssigkeit auf der Siedelinie sind mit einem hochgestellten Strich, Zustände des Gases auf der Taulinie mit zwei hochgestellten Strichen; der Dampfdruck ist mit p_s gekennzeichnet):

1. thermisches Gleichgewicht $T' = T'' = T$ (2.22)
2. mechanisches Gleichgewicht $p(\rho',T) = p(\rho'',T) = p_s(T)$ (2.23)
3. stoffliches Gleichgewicht $g(\rho',T) = g(\rho'',T)$. (2.24)

Für die Zustandsebene der freien Energie als Funktion von Temperatur und Dichte und deren Fundamentalgleichung ergeben sich daraus drei Bedingungsgleichungen:

Aus den Beziehungen für das mechanische Gleichgewicht folgen mit Gl.(2.11):

1. Bedingung:

$$p_s(T) = \rho' RT\left(1 + \delta'\left(\frac{\partial \phi^r(\delta,\tau)}{\partial \delta}\right)_{\delta=\delta'}\right) \tag{2.25}$$

2. Bedingung

$$p_s(T) = \rho'' RT\left(1 + \delta''\left(\frac{\partial \phi^r(\delta,\tau)}{\partial \delta}\right)_{\delta=\delta''}\right) . \tag{2.26}$$

Für das stoffliche Gleichgewicht ergibt sich mit Gl.(2.15):

$$\ln \frac{\delta'}{\delta_o} + \phi^r(\delta',\tau) + \delta'\left(\frac{\partial \phi^r(\delta,\tau)}{\partial \delta}\right)_{\delta=\delta'} = \ln \frac{\delta''}{\delta_o} + \phi^r(\delta'',\tau) + \delta''\left(\frac{\partial \phi^r(\delta,\tau)}{\partial \delta}\right)_{\delta=\delta''} \tag{2.27}$$

Mit den Gleichungen (2.25) und (2.26) folgt daher aus Gl.(2.27):

$$\ln \frac{\delta'}{\delta_o} + \phi^r(\delta',\tau) + \frac{p_s}{\rho' RT} = \ln \frac{\delta''}{\delta_o} + \phi^r(\delta'',\tau) + \frac{p_s}{\rho'' RT} . \tag{2.28}$$

Damit lautet die 3. Bedingungsgleichung für den Phasenübergang:

$$\frac{p_s}{RT}\left(\frac{1}{\rho''} - \frac{1}{\rho'}\right) - \ln \frac{\rho'}{\rho''} = \phi^r(\delta',\tau) - \phi^r(\delta'',\tau) . \tag{2.29}$$

Diese Beziehung entspricht der sog. Maxwell-Bedingung

$$p_s(v'' - v') = \int_{v'}^{v''} p\,dv. \qquad (2.30)$$

In der freien Energie ist also das Zustandsverhalten im Zweiphasengebiet zwischen Siede- und Taulinie in keiner Weise festgelegt. Die thermodynamisch konsistente Darstellung des Phasenüberganges erfordert lediglich die korrekte Darstellung der Ableitung der freien Energie nach der Dichte auf Siede- und Taulinie.

3. Methoden zur Anpassung empirischer Zustandsgleichungen

Nach der Gibbs'schen Phasenregel ist jeder Zustand eines reinen einphasigen Fluids durch zwei unabhängige Zustandsgrößen eindeutig bestimmt. Das *"wahre"* Zustandsverhalten sei also durch folgende Beziehung

$$Z = Z(X,Y,\hat{N}) \ , \qquad (3.1)$$

die sogenannte Zustandsgleichung, beschrieben. X,Y,Z sind drei beliebige Zustandsgrößen - z.B. p,ρ,T oder w,p,T -, $\hat{N}$ ist ein Parametervektor. Die großen Buchstaben sollen kennzeichnen, daß es sich um unbekannte *"wahre"* Werte mit den Eigenschaften von Zufallsvariablen handelt. Realisiert sind sie in Form von *Meßwerten* x_m , y_m , z_m , deren Gesamtheit als Stichprobe für den Zusammenhang (3.1) anzusehen ist.

Ebenso bezeichnet die in Gl.(3.1) aufgeführte Funktion $Z(X,Y,\hat{N})$ einen Zusammenhang, über dessen konkrete Struktur im allgemeinen keine Kenntnisse vorliegen.

Die Konstruktion einer empirischen Zustandsgleichung erfordert daher die Bewältigung folgender Probleme:

1. Aufstellen eines funktionalen Ansatzes

$$z = z(x_m, y_m, \hat{n}) \ , \qquad (3.2)$$

der von der Struktur her eine Darstellung des meßtechnisch erfaßten Zusammenhanges ermöglicht.

2. Bestimmung des optimalen Parametervektors $\hat{n}$ an Hand der vorliegenden Meßwertinformationen.

Zunächst sollen die wesentlichen Aspekte der Parameteroptimierung behandelt werden, während die Problematik des Auffindens geeigneter Funktionsformen im Kapitel 6 untersucht wird.

3.1. Grundsätzliches zur Anpassung eines funktionalen Ansatzes

Unter der Annahme, daß die Struktur der wahren Zustandsgleichung durch den gewählten funktionalen Ansatz korrekt erfaßt wird, ist der zu bestimmende Parametervektor $\hat{n}$ als Schätzung des "wahren" Vektors $\hat{N}$ anzusehen. Zur Ermittlung des für den jeweils vorliegenden Datensatz optimalen Parametervektors $\hat{n}$ benutzt man die Maximum Likelihood Methode, vgl. Bevington [16]. Bei diesem Verfahren wird die beschriebene Aufgabenstellung auf das Problem zurückgeführt, dasjenige $\hat{n}$ zu bestimmen, für das die Funktion

$$\chi^2 = \sum_m \frac{\psi_m^2}{\sigma_{\psi_m}^2} \tag{3.3}$$

$$\text{mit} \quad \psi_m = z_m - z(x_m, y_m, \hat{n}) \tag{3.4}$$

ihr Minimum annimmt. Wie leicht zu erkennen ist, entspricht Gl.(3.3) der Summe der jeweils mit der reziproken Varianz $\sigma_{\psi_m}^2$ gewichteten Fehlerquadrate. Hierbei ist $\sigma_{\psi_m}^2$ die Varianz der wahren Fehlergleichung Ψ

$$\Psi_m(X_m, Y_m, Z_m, N) = Z_m - Z(X_m, Y_m, \hat{N}) = 0 \quad . \tag{3.5}$$

Diese Zufallsgröße, deren Realisierung die tatsächliche Fehlergleichung ψ_m, Gl.(3.4), darstellt, hat den Mittelwert $\mu_{\psi_m} = 0$. Ihre Varianz σ_{ψ_m} besteht aus Varianzanteilen aller im Meßpunkt m beteiligten Variablen gemäß

$$\sigma_{\psi_m}^2 = \sigma^2(X_m) + \sigma^2(Y_m) + \sigma^2(Z_m) \quad . \tag{3.6}$$

Mit Hilfe des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes lassen sich unter Verwendung von Gl.(3.5) die Varianzanteile aus den Varianzen der einzelnen beteiligten Variablen für jeden Punkt $X = X_m$, $Y = Y_m$, $Z = Z_m$ berechnen:

$$\sigma_{\psi_m}^2 = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial X}\right)^2 \sigma_{X_m}^2 + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial Y}\right)^2 \sigma_{Y_m}^2 + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial Z}\right)^2 \sigma_{Z_m} \quad . \tag{3.7}$$

Alle Größen dieser Gleichung entsprechen den unbekannten wahren Werten. Für die Parameteroptimierung nach Gl.(3.3) können daher nur Schätzwerte verwendet werden, die man in der Regel folgendermaßen bestimmt:

1. Näherung:
   Als bestmögliche Schätzung der wahren Fehlergleichung Gl.(3.5) gilt die Fehlergleichung (3.4), so daß für Gl.(3.7) folgt

$$\sigma^2_{\psi_m} \simeq \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 \sigma^2_{x_m} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2 \sigma^2_{y_m} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2 \sigma^2_{z_m} \quad . \tag{3.8}$$

   Durch Einführung von $\sigma^2_{\psi_m}$ nach Gl.(3.8) für $\sigma^2_{\psi_m}$ in Gl.(3.3) ergibt sich für χ^2 eine nichtlineare Abhängigkeit von den Komponenten des Parametervektors $\hat{n}$.

2. Näherung:
   Diese Nichtlinearität kann durch eine der folgenden Maßnahmen umgangen werden:

   1. Variante: In einem iterativen Prozeß wird für die erste Anpassung nach Gl.(3.3) $\sigma^2_{\psi_m} = 1$ gesetzt. Vor der jeweils nächsten Anpassung wird $\sigma^2_{\psi_m}$ nach Gl.(3.8) mit Gl.(3.4) unter Verwendung der Parameter der vorherigen Anpassung berechnet. Bei unbedeutenden Änderungen im Parametervektor $\hat{n}$ wird der Prozeß beendet.

   2. Variante: Im allgemeinen genügt es jedoch, eine bereits existierende gute Zustandsgleichung für eine einmalige Varianzberechnung zu verwenden und somit auf die Iteration zu verzichten.

   Für die Rechtfertigung dieser Vorgehensweise spricht die Tatsache, daß die Varianzen $\sigma^2_{x_m}$, $\sigma^2_{y_m}$, $\sigma^2_{z_m}$ nur sehr ungenau bekannt sind.

3. Näherung:
   Die wahren Varianzen $\sigma^2_{x_m}$, $\sigma^2_{y_m}$, $\sigma^2_{z_m}$ sind durch ihre Schätzwerte $\sigma^2_{x_m}$, $\sigma^2_{y_m}$, $\sigma^2_{z_m}$ zu ersetzen. Diese sind aber häufig nicht, wie erforderlich, aus Mehrfachmessungen zu bestimmen, sondern müssen aus Angaben über apparative Meßunsicherheiten ermittelt werden. Hier liegt die wohl gröbste Näherung.

Nach den obigen Ausführungen ist die Anwendung der Gl.(3.3) somit an die folgenden grundsätzlichen Annahmen geknüpft:

1. Die Approximationsfehler des funktionalen Ansatzes sind vernachlässigbar klein gegenüber den Meßfehlern.
2. Die Meßfehler der einzelnen Zustandsgrößen sind unabhängig.
3. Sie sind normalverteilt mit dem Mittelwert $\mu_{x_m} = \mu_{y_m} = \mu_{z_m} = 0$ und den Varianzen $\sigma^2_{x_m}$, $\sigma^2_{y_m}$, $\sigma^2_{z_m}$.

Obwohl diese Voraussetzungen insgesamt im allgemeinen nur schwer zu erfüllen sind, hat sich in der Praxis keine Methode besser bewährt.

Die wohl wesentlichen Einschränkungen entstehen von seiten der Meßwertsituation, insbesondere durch folgende Gegebenheiten:

a) Die Unabhängigkeit der Meßfehler ist nicht immer gewährleistet, so daß unterschiedliche Tendenzen bei verschiedenen Meßreihen auftreten können (vgl. 2. Voraussetzung).

b) Es liegen kaum Mehrfachmessungen und normalverteilte Daten mit daraus ableitbaren Varianzen vor (vgl. 3. Voraussetzung).

c) Die Verteilungsdichte der Meßpunkte über der Zustandsebene weist sehr starke Unterschiede auf.

d) Die Konsistenz von Meßreihen unterschiedlicher Variablenkombinationen ist nicht immer gewährleistet.

Daher ist eine gründliche Analyse der vorliegenden Meßwerte erforderlich. Dabei sollen nur jene Datensätze für die Anpassung ausgewählt werden, die keine Tendenzen im Vergleich untereinander aufweisen, vgl. Kap. 4. Zur Varianzbestimmung sind - sofern sie nicht aus der Meßwertstreuung erfolgen kann - entsprechende Angaben der Autoren zu den apparativen Meßunsicherheiten heranzuziehen, vgl. Kap. 4. Die Konsistenz von unterschiedlichen Variablenkombinationen sollte durch Vorkorrelationen soweit wie möglich überprüft werden.

Als letzter Punkt dieses Abschnittes sollen einige bemerkenswerte Eigenschaften, die das Verfahren nach Gl.(3.3) gegenüber der Anpassung durch Minimierung von einfachen, nicht mit den Meßunsicherheiten gewichteten Fehlerquadraten aufzuweisen hat, aufgeführt werden:

a) Durch das Eingehen der Varianz, Gl.(3.8), in Gleichung (3.3) kann die mehrdimensionale Fehlerquadratsumme

$$Q = \sum_m \left(\frac{x_m - x_{Gl.,m}}{\sigma_{x_m}}\right)^2 + \left(\frac{y_m - y_{Gl.,m}}{\sigma_{y_m}}\right)^2 + \left(\frac{z_m - z_{Gl.,m}}{\sigma_{z_m}}\right)^2 \qquad (3.9)$$

wie sie bei Angus [17] diskutiert wird, als Spezialfall von Gl.(3.3) aufgefaßt werden, vgl. auch McCarty [18] und Ahrendts/Baehr [20].

b) Die Meßwerte gehen entsprechend ihrer Zuverlässigkeit in die Parameteroptimierung ein.
Außerdem werden durch Gl.(3.8) für jeden Meßpunkt auch die Steigungsverhältnisse der Zustandsebene berücksichtigt. Durch ihren Einfluß auf den Gesamtfehler wird zum Beispiel ein "overfitting" von Zustandsbereichen mit steilen Anstiegen vermieden.

c) Die statistische Größe χ^2 aus der Anpassung nach Gln.(3.3) und (3.8) charakterisiert die Varianz der Anpassung. Nach der Theorie der Fehlerquadratmethode ist jene Darstellung von Daten optimal, bei der die gewichtete Summe der Abweichungsquadrate der Meßwerte von der angepaßten Funktion minimal ist. Diese Summe läßt sich durch die Varianz der Anpassung s^2 darstellen

$$s^2 = \frac{1}{M - I} \sum \left(\frac{1}{\sigma^2_{\psi_m}} [z_m - z(x_m, y_m)]^2\right) / \left(\frac{1}{M} \sum \frac{1}{\sigma^2_{\psi_m}}\right) \qquad (3.10)$$

mit M = Anzahl der Meßpunkte m
I = Anzahl der anzupassenden Koeffizienten .

Die Summe ist durch den Mittelwert aller Datenunsicherheiten $\sigma^2_{\psi_m}$ normiert. Auf der anderen Seite folgt aus Gl.(3.3) die reduzierte Größe $\chi^2_\nu = \chi^2/\nu$ mit $\nu = M - I$. Aus dem Vergleich von χ^2_ν und Gl.(3.3) mit Gl.(3.10) folgt unmittelbar der Zusammenhang zwischen χ^2 und s^2, vgl. auch Bevington [16]:

$$\chi^2_\nu = s^2 / \overline{\sigma^2_{\psi_m}} \quad , \qquad (3.11a)$$

wobei $\overline{\sigma^2_{\psi_m}}$ das gewichtete Mittel der einzelnen Varianzen darstellt:

$$\overline{\sigma^2_{\psi_m}} = \frac{1}{M} \sum \left(\frac{1}{\sigma^2_{\psi_m}} \cdot \sigma^2_{\psi_m}\right) / \left(\frac{1}{M} \sum \frac{1}{\sigma^2_{\psi_m}}\right) = 1 / \left(\frac{1}{M} \sum \frac{1}{\sigma^2_{\psi_m}}\right) . \qquad (3.11b)$$

Diese Varianz ist allein von der Datenstreuung abhängig. Dagegen wird die Varianz der Anpassung s^2 sowohl von der Datenstreuung als

auch von der Anpassungsgüte beeinflußt. Die Größe χ^2_ν als das Verhältnis von s^2 und $\overline{\sigma^2_{\psi_m}}$ ist also ein geeignetes Maß für die Güte der Anpassung, denn sie gibt das Verhältnis der Varianz der Anpassung zur Varianz der Daten wieder.

Vom Wert der Größe χ^2_ν lassen sich nach erfolgter Anpassung folgende Aussagen bezüglich der Qualität der Anpassung ableiten:

- Je näher χ^2_ν bei 1 liegt, umso näher kommt die Varianz der Anpassung der Meßwertvarianz, umso besser ist also die Anpassung,
- ist χ^2_ν kleiner als 1, liegt ein "overfitting" vor, weil s^2 kleiner als die Meßwertstreuung wird,
- ein χ^2_ν - Wert deutlich größer als 1 kann bedeuten, daß
  - die eingesetzten Meßunsicherheiten zu klein angesetzt worden sind,
  - die verwendeten Meßreihen systematische Meßfehler aufweisen,
  - der funktionale Ansatz $z(x_m,y_m)$ unzureichend ist.

3.2. Methoden zur simultanen Anpassung an Meßwerte unterschiedlicher Zustandsgrößen

Die Fehlerquadratsumme nach Gl.(3.3) setzt sich auf Grund der Division durch die jeweilige Varianz aus dimensionslosen Verhältniszahlen zusammen. Es besteht also grundsätzlich die Möglichkeit, beliebige Kombinationen von Zustandsgrößen mit unterschiedlichen physikalischen Dimensionen in die Fehlerquadratsumme aufzunehmen, vgl. Gl.(3.12), Tabelle 1. Hierzu müssen die verschiedenen Fehlerquadrate als Funktion des gewählten funktionalen Ansatzes und des zu optimierenden Parametervektors dargestellt werden. Für die wichtigsten Variablenkombinationen sind die entsprechenden Formeln in Tabelle 1 aufgeführt. Dort wird dem von Ahrendts und Baehr [20,21] beschriebenen exakten Vorgehen ("*direkte Methode*") das bisher meist verwendete Näherungsverfahren ("*indirekte Methode*"), vgl. z.B. Bender [10], Wagner [22,23], Pollak [12], Stewart [13] gegenübergestellt.

Lassen sich Variablenkombinationen mit Hilfe von Differentialen, Integralen oder Linearkombinationen durch den funktionalen Ansatz explizit darstellen, bereitet die simultane Anpassung verschiedener Datensätze keine Probleme. Wie in Tabelle 1 zu sehen ist, gilt dies bei einem Ansatz $p(\rho,T,\hat{n})$ oder $f(\rho,T,\hat{n})$ nur für Fehlerquadrate von p,ρ,T- und c_v,ρ,T-Daten. Bei der Summation der Fehlerquadrate muß lediglich deren wechselnde Abhängigkeit vom vorliegenden Ansatz berücksichtigt werden. Das resultierende Normalgleichungssystem bleibt linear.

Tabelle 1: Methoden zur simultanen Anpassung von Meßwerten unterschiedlicher Zustandsgrößen: Anteile der Fehlerquadratsumme

$$\chi^2 = \sum_k \sum_m \sigma^{-2}_{\psi_{k,m}} \psi^2_{k,m} \quad \text{mit} \quad \psi^2_{k,m} = [z_{k,m} - z(x_{k,m}, y_{k,m}, \hat{n})]^2 \qquad (3.12)$$

k	Meßwerte	DIREKTE METHODE (nach Ahrendts und Baehr [21])		INDIREKTE METHODE	
1	p_m, ρ_m, T_m	$\sigma^{-2}_{\psi_{1,m}} [p_m - p(\rho_m, T_m, \hat{n})]^2$ (3.13)			
2	$p_{s,m}, T_m$	$\sigma^{-2}_{\psi_{2,m}} [p_{s,m} - p_s(T_m, \hat{n})]^2$ (3.14)	für jedes $T = T_m$: p_m, ρ', ρ'' als Lösung des nichtlin. Gl.systems:	$\sigma^{-2}_{\psi_{2,m}} [p^v_{s,m} - \frac{\rho''^v_m - \rho^v_m}{\rho''^v_m - \rho'^v_m} f_{\rho'^v_m}^{\rho''^v_m} p(\rho, T_m, \hat{n}) \frac{d\rho}{\rho^2}]^2$ (3.20)	mit:
3	ρ'_m, T_m	$\sigma^{-2}_{\psi_{3,m}} [\rho'_m - \rho'(T_m, \hat{n})]^2$ (3.15)	$p_s = \frac{\rho' - \rho''}{\rho' \rho''} f_{\rho''}^{\rho'} p(\rho, T, \hat{n}) \frac{d\rho}{\rho^2}$ (3.17)	$\sigma^{-2}_{\psi_{3,m}} [p^v_{s,m} - p(\rho'^v_m, T_m, \hat{n})]^2$ (3.21)	$p^v_{s,m} = p_s(T_m)$ (3.23)
					$\rho'^v_m = \rho'(T_m)$ (3.24)
4	ρ''_m, T_m	$\sigma^{-2}_{\psi_{4,m}} [\rho''_m - \rho''(T_m, \hat{n})]^2$ (3.16)	$p_s = p(\rho', T, \hat{n})$ (3.18) $p_s = p(\rho'', T, \hat{n})$ (3.19)	$\sigma^{-2}_{\psi_{4,m}} [p^v_{s,m} - p(\rho''^v_m, T_m, \hat{n})]^2$ (3.22)	$\rho''^v_m = \rho''(T_m)$ (3.25)
5	$c_{v,m}, \rho_m, T_m$	$\sigma^{-2}_{\psi_{5,m}} [c_{v,m} - c_v(\rho_m, T_m, \hat{n})]^2$ (3.26) mit $c_v(\rho_m, T_m, \hat{n}) = c_v^0(T) - \int_0^{\rho_m} \frac{T_m}{\rho^2} \left(\frac{\partial^2 p(\rho, T, \hat{n})}{\partial T^2}\right)_{T=T_m} d\rho$ (3.27)			
6	w_m, ρ_m, T_m	$\sigma^{-2}_{\psi_{6,m}} [w_m - w(\rho_m, T_m, \hat{n})]^2$ (3.28)	$w(\rho, T, \hat{n})$, $w(\rho, T, \hat{n})$ nichtlineare Fkt. von $p(\rho, T, \hat{n})$	$\sigma^{-2}_{\psi_{6,m}} [w^2_m / (c_p/c_v)^v - RT_m - \frac{\partial p}{\partial \rho}(T_m, \rho^v_m, \hat{n})]^2$ (3.30)	mit ρ^v aus Iteration
					$p_{vz}(\rho^v_m, T_m) - p_m = 0$ (3.32)
7	w_m, ρ_m, T_m	$\sigma^{-2}_{\psi_{7,m}} [w_m - w(\rho_m, T_m, \hat{n})]^2$ (3.29)		$\sigma^{-2}_{\psi_{7,m}} [w^2_m / (c_p/c_v)^v - RT_m - \frac{\partial p}{\partial \rho}(T_m, \rho_m, \hat{n})]^2$ (3.31)	$(\frac{c_p}{c_v})^v$ aus p_{vz} berechnen (3.33)
8	$T_{k,m}$	$\sigma^{-2}_{\psi_{8,m}} [T_{k,m} - T_k(\hat{n})]^2$ (3.34)	$T_k(\hat{n})$, ρ_k als Lösung des lin. Gl.systems	$\sigma^{-2}_{\psi_{8,m}} [p_{k,m} - p(\rho_{k,m}, T_{k,m}, \hat{n})]^2$ (3.38)	
9			$(\partial p/\partial \rho)_{T_{k,m}} = 0$ (3.35)	$\sigma^{-2}_{\psi_{9,m}} [0 - (\partial p(\rho_k, T_{k,m}, \hat{n})/\partial \rho)_{\rho=\rho_{k,m}}]^2$ (3.39)	
10			$(\partial^2 p/\partial \rho^2)_{\rho_{k,m}} = 0$ (3.36) p_k aus $p_k = p(T_k, \rho_k)$ (3.37)	$\sigma^{-2}_{\psi_{10,m}} [0 - (\partial^2 p(\rho_k, T_{k,m}, \hat{n})/\partial \rho^2)_{\rho=\rho_{k,m}}]^2$ (3.40)	
Annahme: Lin. Fkt. als Ansatz		gekoppelte Gleichungssysteme mit nichtlinearem Normalgleichungssystem		lineares Normalgleichungssystem	

Weiterhin ist erkennbar, daß bei exakter Erfassung der Zusammenhänge die Fehlerquadrate aller übrigen Variablenkombinationen nur implizit mit dem funktionalen Ansatz verknüpft sind. Die direkte Methode berücksichtigt diese Zusammenhänge und erfordert daher die Lösung zweier gekoppelter Gleichungssysteme, wobei das Normalgleichungssystem selbst bei linearem funktionalem Ansatz nichtlinear ist. Bei der indirekten, genäherten Methode wird dies im wesentlichen dadurch umgangen, daß Vorkorrelationen durchgeführt und anstelle impliziter Zusammenhänge vorkorrelierte Werte - in Tabelle 1 mit hochgestelltem v gekennzeichnet - verwendet werden. Die entsprechenden Fehlerquadrate sind dann wieder explizit durch den funktionalen Ansatz darstellbar.

Im folgenden soll anhand eines Vergleichs der beiden Methoden für die wichtigsten Zustandsgrößen die Problematik verdeutlicht und die bei der indirekten Methode vorgenommenen Näherungen näher spezifiziert werden.

Schallgeschwindigkeit:

Die Fehlerquadrate Gl.(3.28) und (3.29) sind nichtlineare Funktionen des Ansatzes des Parametervektors $\hat{n}$, vgl. z.B. Gl.(2.18). Die linearen Beziehungen nach Gl.(3.30) und (3.31) sind nur möglich, wenn

- für w_m, p_m, T_m - Meßwerte die zugehörigen Dichten ρ_m aus einer vorläufigen Zustandsgleichung $p_{vz}(\rho,T)$ ermittelt werden, vgl. Gl.(3.32)
- für (c_p/c_v) nach Gl.(3.33) Werte aus einer vorläufigen Zustandsgleichung $p_{vz}(\rho,T)$ berechnet werden.

Die für (c_p/c_v) berechneten Werte erreichen häufig nicht die Qualität der Schallgeschwindigkeitsmeßwerte; in diesen Fällen stellt die indirekte Methode ein nicht befriedigendes Anpassungsverfahren dar, da hier nur eine Anpassung innerhalb der Genauigkeit der eingesetzten (c_p/c_v) - Werte erreicht werden kann.

Sättigungsdaten und Phasengleichgewicht:

Die Anpassung an die Phasengleichgewichtsbedingungen wurde erstmals von Wagner [22,23] und Bender [10] nach der indirekten Methode realisiert.

Die korrekte Berücksichtigung der Sättigungswerte und der Phasengleichgewichtsbedingungen ist durch die Gln.(3.14) bis (3.19) bei der direkten Methode gewährleistet. Die nicht linear vom Parameter $\hat{n}$ abhängigen Feh-

lerquadrate Gln.(3.14) bis (3.16) können erst berechnet werden, wenn für jeden Meßpunkt die Werte $p_s(T_m,\hat{n})$, $\rho'(T_m,\hat{n})$ und $\rho''(T_m,\hat{n})$ als Lösung eines zweiten nichtlinearen Gleichungssystems für die Phasengleichgewichtsbedingungen Gln.(3.17) bis (3.19) bestimmt worden sind.

Bei der indirekten Methode werden in die Maxwell-Beziehung, Gl.(3.20), anstelle der aus der anzupassenden Gleichung ermittelten Sättigungsdichten Meßwerte eingesetzt. Die *unmittelbare* Kopplung der Phasengleichgewichtsbedingungen über die Zustandsfunktion wird durch die *mittelbare* Kopplung über die eingesetzten Meßwerte ersetzt. Da die Gl.(3.20) ρ'_m - , ρ''_m - und $p_{s,m}$ - Werte bei gleicher Temperatur erfordert, solche Meßwerte im allgemeinen jedoch nicht vorliegen, müssen vorkorrelierte Werte aus einer Siede- und Taudichte-, sowie aus einer Dampfdruckgleichung, Gln.(3.23) bis (3.25), verwendet werden. Aus den beiden übrigen Gleichungen des Phasengleichgewichts entstehen auf diese Weise Fehlerquadrate von p,ρ,T-Daten auf der Siede- und Taulinie, Gln.(3.21) und (3.22).

Zu den Näherungen der indirekten Methode läßt sich folgendes sagen: Die Auswirkungen der teilweisen Aufhebung der Kopplung der Phasengleichgewichtsbedingungen sind theoretisch nicht abschätzbar, doch sind in der Praxis keine Anzeigen für negative Folgeerscheinungen erkennbar, vor allem dann nicht, wenn Meßdaten sowohl von der Siede- als auch von der Taudichte vorliegen. Die Verwendung vorkorrelierter Werte anstelle von Meßwerten bringt keine zusätzlichen Fehler, denn die heutige Korrelationstechnik, vgl. Wagner [14] , Wagner, Ewers, Pentermann [24] , Pentermann und Wagner [25] erlaubt es, Sättigungsgleichungen mit Meßwertqualität aufzustellen.

Wie die Varianzberechnung, vgl. Gl.(3.47), Tabelle 2, zeigt, ist für die Maxwellbedingung nach Gl.(3.20) vor allem die Genauigkeit des Dampfdruckes entscheidend. Fehlereinflüsse von ρ' und ρ'' sind um eine Größenordnung geringer, so daß die besonders im Bereich tiefer Temperaturen häufig schlecht vermessenen Taudichten den Anteil des Maxwellkriteriums an der Fehlerquadratsumme nicht wesentlich vergrößern. Die im allgemeinen sehr genauen Dampfdruckmessungen werden auch bei der indirekten Methode durchaus entsprechend ihrer Qualität berücksichtigt. Dies zeigt sich auch bei der Betrachtung der sehr guten Wiedergabe der Dampfdrücke von Wasser durch die Fundamentalgleichung von Pollak [12] .

Insgesamt ist zu sagen, daß die indirekte Methode eine geeignete Anpassung aller Sättigungsdaten gewährleistet, vgl. auch die Diskussion in Kapitel 9. Die korrekte Darstellung des Phasenüberganges ist heute in erster Linie ein Problem einer geeigneten Zustandsgleichung. Die Wahl der Anpassungsmethode spielt demgegenüber eine untergeordnete Rolle. So ergeben sich keine Anhaltspunkte für die Vorzüge der erheblich aufwendigeren direkten Methode bei der Anpassung einer Zustandsgleichung an das Phasengleichgewicht.

Kritischer Punkt:

Hier verlangt die direkte Methode ähnlich wie bei den Phasengleichgewichten vor der Berechnung der Fehlerquadratsumme, Gl.(3.34), die Lösung eines linearen Gleichungssystems, Gln.(3.35) und (3.36). Diese Bedingungen liefern die beiden Unbekannten $T_k(\hat{n})$, ρ_k , mit denen nach Gl.(3.37) der kritische Druck ermittelt werden kann. Diese implizite Darstellung des kritischen Punktes führt ebenfalls auf ein nichtlineares Normalgleichungssystem und ein zweites lineares Gleichungssystem.

Ein geeigneter Weg für die Näherungsmethode ist sicherlich nicht jenes Vorgehen, bei dem die Bedingungen am vorher festgelegten kritischen Punkt als Lagrange'sche Nebenbedingungen in die Anpassung einbezogen werden, wie es vielfach geschehen ist, vgl. Stein [26], Bender [10]. Als Folge dieses Vorgehens sind in der Regel starke Verzerrungen mit großen Fehlern in der Umgebung des kritischen Punktes festzustellen. Wesentlich sinnvoller ist es, die kritischen Werte aus einer gründlichen Datenanalyse zu bestimmen und alle drei Bedingungen als entkoppelte Fehlerquadrate in die Anpassung einzubeziehen, Gln.(3.38) bis (3.40). Bei der bisher erreichten Genauigkeit und Flexibilität von Zustandsgleichungen im kritischen Gebiet erweist sich dies als eine durchaus akzeptable Näherung.

Die Diskussion der beiden Anpassungsmethoden läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die indirekte Methode ist bei Berücksichtigung der Phasengleichgewichtsbedingungen als sinnvolles Näherungsverfahren anzusehen.
- Die exaktere direkte Methode erfordert einen erheblichen mathematischen Aufwand. Bei der numerischen Durchführung ist mit Schwierigkeiten in Bezug auf das Konvergenzverhalten zu rechnen - dies vor

allem dann, wenn die anzupassende Gleichung selbst schon nichtlineare Parameter besitzt.
Der Vergleich neuerer Ergebnisse der Anpassung von Zustandsgleichungen, zum Beispiel der Fundamentalgleichung von Pollak [12] für Wasser - als Beispiel für die indirekte Methode - mit der von Ahrendts und Baehr [27] aufgestellten Gleichung für Ammoniak - als Beispiel für die direkte Methode - zeigt, daß nicht notwendigerweise qualitative Unterschiede in der Meßwertanpassung auftreten müssen. Der Aufwand der direkten Methode kann jedoch gerechtfertigt sein, wenn in Zustandsbereichen, die durch p,ρ,T - Daten nur unzureichend beschrieben sind, sehr genaue Messungen anderer Zustandsgrößen angepaßt werden können und diese nur in einer nichtlinearen Beziehung zur Zustandsgleichung stehen.

Für die Anpassungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die indirekte Methode gewählt. Neben dem Vorteil der einfacheren Handhabung und den bisher genannten Punkten war dafür auch folgender Sachverhalt ausschlaggebend:

1. Es wurde unter anderem untersucht, inwieweit sich unterschiedliche funktionale Ansätze als Zustandsgleichungen bewähren. Als Qualitätskriterium diente dabei die gewichtete Fehlerquadratsumme (3.12). Bei Verwendung der direkten Methode hätte die hohe Zahl der zu untersuchenden Gleichungen zu extrem hohen Rechenzeiten geführt; darüber hinaus wäre in diesem Fall durch die als Konsequenz des nichtlinearen Normalgleichungssystems nicht mehr eindeutig bestimmten Minima die Signifikanz des Qualitätskriteriums verlorengegangen.
2. Für die Entwicklung des neuen Ansatzes schien es sinnvoll, zunächst nur thermische Zustandsgrößen - p,ρ,T - Werte sowie Phasengrenzwerte und Phasengleichgewichte - zu verwenden, vgl. Kap. 4. Für die Anpassung dieser Zustandsgrößen weist die indirekte Methode keine spürbaren Nachteile auf.

3.3. Zur Anpassung der Fundamentalgleichung der freien Energie

Der zu bestimmende Ansatz soll nach Abschnitt 2.1., Gl.(2.9) die Form einer Fundamentalgleichung für die reduzierte freie Energie

haben:

$$\phi = \phi(\delta,\tau,\hat{n}) = \phi^{o,\tau}(\tau) + \ln \frac{\delta}{\delta_o} + \phi^{r}(\delta,\tau,\hat{n}) \quad . \tag{3.41}$$

Da die Temperaturfunktion des Idealanteils $\phi^{o,\tau}(\tau)$ allein aus dem Verhalten im Zustand des idealen Gases festgelegt werden kann, vgl. Kap. 8, bezieht sich die Parameteroptimierung nur auf den Realanteil der freien Energie $\phi^{r}(\delta,\tau,\hat{n})$.

Zur numerischen Durchführung dieser Optimierung wurde die in Abschn. 3.2 beschriebene indirekte Methode der simultanen Anpassung verwendet. Die entsprechenden Fehlerquadrate und die Vorschriften zur Varianzberechnung für die wichtigsten Kombinationen von Zustandsgrößen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Die Fehlerquadrate für die p,ρ,T - Daten, Gl.(3.42), wurden aus Gründen der einfacheren Handhabung nicht für p , sondern für die Differenzgröße K , vgl. Gl.(3.43), berechnet. Die zur Varianzberechnung jeweils erforderlichen Funktionswerte werden aus einer vorläufigen Zustandsgleichung ermittelt. Dazu wurde die p - explizite Gleichung von Stewart und Jacobsen [13] für Sauerstoff mit 44 Koeffizienten verwendet. Die Berechnungsvorschriften der Fehlergleichungen der p,ρ,T - Daten und des Maxwellkriteriums werden in Anhang 12.3 hergeleitet.

Tabelle 2: Fehlerquadrate und Varianzen zur indirekten simultanen Anpassung der Fundamentalgleichung der freien Energie

$$\phi(\delta,\tau) = \phi^{o,\tau} + \ln(\delta/\delta_o) + \phi^{r}(\delta,\tau)$$

	Daten	gewichtete Fehlerquadrate: $\sigma^{-2}_{\psi_{k,m}} \cdot \psi^2_{k,m}$, vgl. Gl. (3.12)	Varianzen: $\sigma^2_{\psi_{k,m}} = (\frac{\partial \psi_{k,m}(x,y,z)}{\partial x})^2 \sigma^2_{x,m} + (\frac{\partial \psi_{k,m}(x,y,z)}{\partial y})^2 \sigma^2_{y,m} + (\frac{\partial \psi_{k,m}(x,y,z)}{\partial z})^2 \sigma^2_{z,m}$, vgl. Gl. (3.8)
1	p_m, ρ_m, T_m	mit Gl. (2.19): $\sigma^{-2}_{\psi_{1,m}} [K_m - \frac{1}{\rho_k} \frac{\partial \phi^r(\delta,\tau)}{\partial \delta}]^2$ (3.42) mit $K_m = \frac{p_m - \rho_m RT_m}{\rho_m^2 RT_m}$ (3.43)	$\sigma^2_{\psi_{1,m}} = (\rho_m^2 RT_m)^{-2} \sigma^2_{p,m} + (\rho_m^{-2} - \frac{2p_m}{\rho_m^3 RT_m} - \frac{1}{\rho_k}\phi^r_\delta)^2 \sigma^2_{\rho,m} + (\frac{-p_m}{\rho_m^2 RT_m^2} - \frac{1}{\rho_k T_k}\phi^r_{\delta\tau})^2 \sigma^2_{Tm}$ (3.44) hierzu äquivalent ist die in dieser Arbeit verwendete Beziehung $\sigma^2_{\psi_{1,m}} = (\rho_m^2 RT_m)^{-2} [\sigma^2_{p,m} + (\frac{\partial p}{\partial \rho})^2 \sigma^2_{\rho,m} + (\frac{\partial p}{\partial T})^2 \sigma^2_{T,m}]$ (3.45)
2	MAXW $p^v_{s,m}, T_m$ ρ'^v_m, ρ''^v_m	mit Gl. (2.29): $\sigma^{-2}_{\psi_{2,m}} [(\frac{p^v_{s,m}}{RT_m})(\frac{1}{\rho'^v_m} - \frac{1}{\rho''^v_m}) - \ln \frac{\rho'^v_m}{\rho''^v_m} - (\phi^r(\delta'^v_m, \tau_m) - \phi^r(\delta''^v_m, \tau_m))]^2$ (3.46)	$\sigma^2_{\psi_{2,m}} = (\frac{1}{RT_m}(\frac{1}{\rho'^v_m} - \frac{1}{\rho''^v_m}))^2 \sigma^2_{p^v_s,m} + (RT_m \rho'^v_m{}^2)^{-2} \sigma^2_{p_s,m} \sigma^2_{\rho'^v,m} + (RT_m \rho''^v_m{}^2)^{-2} \sigma^2_{p_s,m} \sigma^2_{\rho''^v,m}$ $\sigma_T = 0$, da σ_T in den vorkorrelierten Werten berücksichtigt ist. (3.47)
3	$p^v_{s,m}, \rho'^v_m, T_m$	wie k = 1, aber mit $p^v_{s,m}, \rho'^v_m, T_m$	wie k = 1, aber mit $\sigma_{p^v_s,m}, \sigma_{\rho'^v,m}, \sigma_{T,m} = 0$
4	$p^v_{s,m}, \rho''^v_m, T_m$	wie k = 1, aber mit $p^v_{s,m}, \rho''^v_m, T_m$	wie k = 1, aber mit $\sigma_{p^v_s,m}, \sigma_{\rho''^v,m}, \sigma_{T,m} = 0$
5	$c_{v,m}, \rho_m, T_m$	mit Gl. (2.16): $\sigma^{-2}_{\psi_{5,m}} [(\frac{c_{v,m}}{R} + \tau_m^2 \phi^{o,r}_{\tau\tau}(\tau_m)) + \tau_m^2 \phi^r_{\tau\tau}(\delta_m, \tau_m)]^2$ (3.48)	$\sigma^2_{\psi_{5,m}} = R^{-2} \sigma^2_{c_v,m} + (\frac{\tau_m^2}{\rho_k}\phi^r_{\tau\tau\delta})^2 \sigma^2_{\rho,m} + (-\frac{2\tau_m^3}{T_k}[\phi^{o,r}_{\tau\tau} + \phi^r_{\tau\tau}] - \frac{\tau_m^4}{T_k}[\phi^{o,r}_{\tau\tau\tau} + \phi^r_{\tau\tau\tau}])^2 \sigma^2_{T,m}$ (3.49)
6	w, ρ, T	mit Gl. (2.21): $\sigma^{-2}_{\psi_{6,m}} [\frac{w_m^2 \tau_m}{\gamma_m RT_k} - 1 - (2\delta_m \phi^r_\delta(\delta_m, \tau_m) + \delta_m^2 \phi^r_{\delta\delta}(\delta_m, \tau_m))]^2$ mit $\gamma_m = (c^v_{p,m}/c^v_{v,m})$ (3.50)	$\sigma^2_{\psi_{6,m}} = (\frac{2w_m \tau_m}{\gamma_m RT_k})^2 \sigma^2_{w,m} + (\frac{w_m^2 \tau_m}{\gamma_m RT_k})^2 \sigma^2_{\gamma,m} + (\frac{-2}{\rho_k}\phi^r_\delta - \frac{4\delta_m}{\rho_k}\phi^r_{\delta\delta} - \frac{\delta_m^2}{\rho_k}\phi^r_{\delta\delta\delta})^2 \sigma^2_{\rho,m} + (\frac{-w_m^2 \tau_m}{\gamma_m RT_k^2} + \frac{2\delta_m \tau_m}{T_k}\phi^r_{\delta\tau} + \frac{\delta_m^2 \tau_m}{T_k}\phi^r_{\delta\delta\tau})^2 \sigma^2_{T,m}$ (3.51)

4. Meßwertauswahl und Varianzbestimmung für Sauerstoff

Bei der Entwicklung neuer Formen von Zustandsgleichungen ist man im wesentlichen darauf angewiesen, allein aus dem Verhalten der Meßdaten spezifische Abhängigkeiten aufzuzeigen und geeignete Darstellungsweisen zu entwickeln. Dabei ist für den Erfolg entscheidend, daß die Datensätze

- möglichst umfassend,
- mit möglichst geringen Meßunsicherheiten behaftet,
- ohne systematische Fehlereinflüsse und
- konsistent, d.h. zueinander passend

sind.

Für Sauerstoff liegen umfangreiche und zuverlässige Messungen für die thermischen Zustandsgrößen vor. Sie überdecken für Drücke $p < 818$ bar und Temperaturen $T < 300K$ [*)] den gesamten fluiden Zustandsbereich. Auch die Phasengrenzen sind bis dicht an den kritischen Punkt gut vermessen. Neben den thermischen Daten existieren bereichsweise Messungen der isochoren Wärmekapazität und der Schallgeschwindigkeit.

Da die Qualität der Meßdaten für die Optimierung funktionaler Ansätze von erheblicher Bedeutung ist, wurden zur Anpassung nur die sehr genauen Messungen der thermischen Zustandsgrößen berücksichtigt. Diese Daten erfüllen weitgehend die zuvor genannten Forderungen. Durch Einbeziehung der Wärmekapazitäten sowie der gebietsweise vorhandenen Schallgeschwindigkeiten ist für Sauerstoff bei nur geringem Gewinn an Meßwertinformation mit Inkonsistenzen zu rechnen, so daß die durch die Meßdaten beschriebenen Abhängigkeiten an Unschärfe zunehmen.

Für die Beurteilung der aufzustellenden Zustandsgleichung werden jedoch auch die zur Anpassung nicht verwendeten Zustandsgrößen herangezogen. Deshalb wird im folgenden die Auswahl der zuverlässigen Datensätze und die Varianzbestimmung für alle gemessenen Zustandsvariablen dargestellt.

---

*) Alle Werte der Temperatur sind Angaben nach der zur Zeit gültigen Internationalen Praktischen Temperaturskala 1968 (IPTS-68). Originalmeßwerte, die dem nicht entsprechen, sind nach den bekannten Vorschriften umgerechnet worden, vgl. Bedford [28], Bedford, Kirby [29], Hust [30].

Eine Vorauswahl der als zuverlässig anzusehenden Meßwerte kann erfolgen, indem anhand der von vielen Experimentatoren vorgenommenen Vergleiche mit systematischen Fehlern behaftete Datensätze herausgefunden und eliminiert werden. Auch zur vorläufigen Schätzung der Varianzen der Meßreihen, die selten allein aus der Datenstreuung festzulegen sind, können Angaben der Experimentatoren herangezogen werden. Häufig ist es jedoch unzulänglich, die Varianzen nur aus den Autorenangaben über die Meßunsicherheiten der verwendeten Geräte und Verfahren zu bestimmen. Die Erfahrung zeigt, daß die so ermittelten Varianzen vielfach nicht den tatsächlichen Streuungen der Meßwerte entsprechen.

Die weitergehende Datenauswahl und die korrekte Varianzbestimmung wird in folgender Weise vorgenommen: Beginnend mit den Datensätzen und den Varianzen aus der Vorauswahl wird ein iteratives Vorgehen gewählt, um die nicht zuverlässigen Datensätze herauszufinden und zu entfernen, und so die Varianzen den tatsächlichen Datenstreuungen anzupassen.

I. Funktionales Erfassen der Meßreihen:
An die Meßdaten wird unter Verwendung der jeweils relevanten Varianzen im Gesamtbereich oder in Teilbereichen eine derart flexible Funktion entsprechend Gl.(3.3) angepaßt, daß Approximationsfehler auszuschließen sind.

II. Analyse der Meßdaten anhand der funktionalen Darstellung:
1. Auswahl der zuverlässigen Meßreihen:
Zeigt die Untersuchung der Abweichungen, daß Meßreihen untereinander systematische Differenzen aufweisen, sind jene Datensätze zu eliminieren, deren Tendenzen den übrigen Daten widersprechen, und zwar auch dann, wenn dies nur in Teilbereichen der Fall ist.

2a. Varianzbestimmung durch Interpretation der Streuungen:
Im Fall normalverteilter Meßwerte liegen 99,7 % aller Daten einer Mehrfachmessung innerhalb der dreifachen Standardabweichung $\pm 3\sigma$. Diese Größe entspricht also im wesentlichen der sichtbaren Streuung der Meßwerte.
Wird an der tatsächlich vorliegenden Meßwertstreuung deutlich, daß Unterschiede zu den entsprechenden bisher

verwendeten Varianzen bestehen, sind die Varianzangaben der wirklichen Datenstreuung anzugleichen. Die betrachtete Meßwertstreuung entspricht allerdings stets der Gesamtvarianz, vgl. Gl.(3.8); eine Korrektur muß jedoch durch Änderung der Varianzen der einzelnen Meßgrößen erfolgen. Dabei sollten in erster Linie jene Varianzen geändert werden, die ausschlaggebend für die Gesamtvarianz sind und mit der geringsten Sicherheit aus der Versuchsdurchführung festzulegen sind, z.B. die Dichtevarianz bei der p,ρ,T-Messung.

2b. Varianzbestimmung durch Analyse der Anpassung:
Wie in Abschn. 3.1 erläutert wurde, sollte die unter I. ausgeführte Anpassung eine gewichtete Varianz χ^2/ν ergeben, die möglichst nahe bei Eins liegt. Stark abweichende Werte weisen bei Ausschluß von Approximationsfehlern darauf hin, daß die bisher verwendeten Varianzangaben unzutreffend sind.

III. Nach der Elimination der als unzuverlässig anzusehenden Meßwerte und der Korrektur der Varianzen erneutes Vorgehen nach Punkt I. und II.

4.1. Tripelpunkt, Siedepunkt und kritischer Punkt

Die als zuverlässig anzusehenden Daten für diese Zustände sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Ausgewählte Zustandswerte für Tripelpunkt, normalen Siedepunkt und kritischen Punkt von Sauerstoff

Zustandswerte	Herkunft	Jahr
Tripelpunkt		
T_t = 54,361 K	Fixpunkt der IPTS - 68 [31]	1968
	vgl. auch Ancsin [32]	1974
	vgl. auch Tiggelmann [33]	1975
p_t = 0,001 463 32 bar	Wagner, Ewers, Pentermann [24]	1976
ρ'_t = 0,000 323 8 mol/ℓ ρ''_t = 40,926 9 mol/ℓ	diese Arbeit, vgl. Abschn. 4.3.3	1981
normaler Siedepunkt		
T_s = 90,188 K p_s = 1,013 25 bar	Fixpunkt der IPTS - 68 [31] vgl. auch Mochizuki et al. [34]	1968
kritischer Punkt		
T_k =(154,581 ± 0,01)K p_k = (50,43 ± 0,02)bar ρ_k = (13,63 ± 0,02)mol	Weber [35,36,37]	1970

4.2. p,ρ,T - Daten

4.2.1. Ausgewählter Datensatz

Eine systematische Untersuchung der jeweils bekannten Meßreihen und eine Auswahl zuverlässiger Daten wurde von Stewart und Jacobsen [13] und Pentermann [38] durchgeführt. Auf diese Arbeiten aufbauend wurden unter Berücksichtigung der Ergebnisse des First und Second International Workshop on Equations of State von 1978 [39] und 1980 [40] die in Tabelle 4 aufgeführten p,ρ,T - Meßreihen ausgewählt.

Zur besseren Erfassung der Zustandsbereiche, die durch diese p,ρ,T - Messungen nicht abgedeckt sind, wurden zusätzlich die folgenden vorkorrelierten Werte in den Datensatz aufgenommen, vgl. Tabelle 4:

- aus Verdampfungsenthalpiemessungen berechnete Werte auf der Taulinie im Bereich sehr niedriger Dichten
- aus einer neu bestimmten klassischen Idealkurve ermittelte Werte im Bereich niedriger und mittlerer Dichten bei hohen Temperaturen.

Tabelle 4: Ausgewählter p,ρ,T - Datensatz für Sauerstoff
(Varianzen: vgl. Tabelle 8)

Autor	Jahr	Meßbereich		Anzahl der Meßpunkte	
		T/K	p/bar	insgesamt	ausgewählt
p,ρ,T-Meßreihen					
Weber [36]	1970	56-300	5,8 - 362	1481	1352
Weber [37]	1977	58-300	35 - 818	346	326
Pentermann & Wagner [25]	1978	67-300	0,3-71	320	248
p,ρ,T-Daten aus Verdampfungsenthalpien, vgl. Tabelle 5					
Frank, Clusius [41]	1939	90,188	1,01325	1	1
Clusius, Konnertz [42]	1949	90,188	1,01325	1	1
Furukawa, McCoskey [43]	1953	68 - 91,3	0,046 - 1,14	10	10
Suyama et al [44]	1975	84,9 - 90,4	0,56 - 1,03	8	8
p,ρ,T-Daten der klassischen Idealkurve, vgl. Tabelle 7					
diese Arbeit	1981	305 - 406	25 - 308	21	21
alle Daten		56 - 406	0,046 - 818	2188	1967

Die Verteilung der in Tabelle 4 aufgeführten p,ρ,T - Daten wird durch das p,T - Diagramm in Bild 2 wiedergegeben.

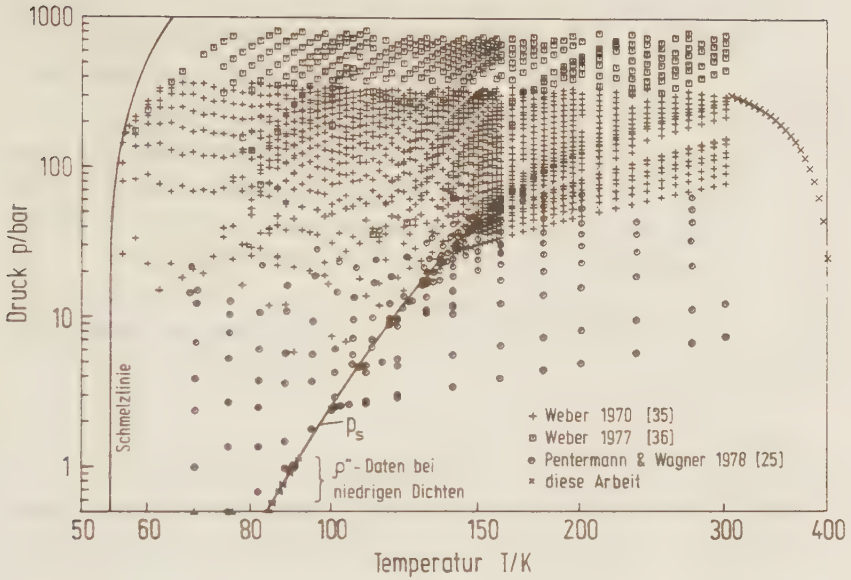

Bild 2: p,T-Diagramm des ausgewählten p,ρ,T-Datensatzes für Sauerstoff

Eingehende Untersuchungen der Datensätze, vgl. Beginn von Kapitel 4, haben zu einer weitgehenden Datenauslese geführt, auf die ebenso wie auf die Vorkorrelation in der folgenden Besprechung der einzelnen Datensätze eingegangen werden soll:

Datensatz von Weber, 1970 [36]

Folgende Meßdaten wurden nicht in den ausgewählten Datensatz übernommen:

1. alle 67 Meßpunkte der Serie IV mit den Identifikationsnummern 13801 bis 14504, aufgrund meßtechnischer Mängel, die zu großen Streuungen und Inkonsistenzen führen.

2. alle Meßwerte der Isochoren ρ = 1,9 mol/ℓ und ρ = 2,9 mol/ℓ mit den Nummern 12 201 bis 12 219 und 10 701 bis 10 719, da diese Isochoren falsche Tendenzen im Isothermenverlauf aufweisen, die im K,ρ - Diagramm sichtbar werden.

3. Meßwerte der Isochoren ρ = 4,1 mol/ℓ und ρ = 4,6 mol/ℓ mit den Nummern 10 601 bis 10 606 und 10 502 bis 10 503, die in der Nähe der Phasengrenze gemessen worden sind und mehr als 0,5 % Dichteabweichungen von den übrigen Meßwerten aufweisen.

4. Die als Ausreißer anzusehenden Meßpunkte mit den Nummern 6 308, 6 314, 6 317, 6 409, 9 112, 9 815, 10 802, 10 806, 10 016 bis 10 022.

Datensatz von Weber, 1977 [37]

Wegen zu großer systematischer Abweichungen wurden alle Messungen der Isochoren ρ = 15,1 mol/ℓ und ρ = 28,0 mol/ℓ mit den Identifikationsnummern 15 101 bis 15 110 und 1 601 bis 1 609 und der Meßpunkt 501 verworfen.

Datensatz von Pentermann und Wagner [25]

Im Bereich des kritischen Punktes treten sehr starke Streuungen auf. Da Einflüsse von systematischen Fehlern bei der verwendeten Meßanordnung nicht auszuschließen sind und deutliche Tendenzen gegenüber den Weber-Daten [36] bestehen, wurden alle Daten zwischen den Temperaturen 151,0 K < T < 159,0 K und den Dichten ρ > 6,815 mol/ℓ ($= \rho_k/2$) nicht übernommen.

Von den Isochoren ρ = 5,05 mol/ℓ müssen zwei Meßpunkte, bei ρ = 6,17 mol/ℓ fünf Meßpunkte und bei ρ = 7,04 mol/ℓ zwei Daten verworfen werden und zwar in allen Fällen die der Phasengrenze am nächsten liegenden Daten.

p,ρ,T-Daten aus der Verdampfungsenthalpie

Im Gasgebiet und auf der Taulinie existieren für Temperaturen T < 99 K keine Messungen thermischer Zustandsgrößen. Dieser Bereich ist aber für

die Darstellung der Virialkoeffizienten ebenso wie für die Beschreibung der Taulinie und die Anwendung des Maxwellkriteriums, vgl. Gl.(3.46), von Interesse. Da jedoch im Bereich von 68 K bis 92 K gute Messungen der Verdampfungsenthalpie r vorliegen, wurden diese zu p,ρ,T-Daten umgerechnet.

Aus der Clausius Claperyon'schen Gleichung für die Steigung der Dampfdruckkurve dp_s/dT folgt für die Taudichte

$$\rho'' = \frac{1}{\left(\frac{1}{\rho'} + \frac{r}{T\,\frac{dp_s}{dT}}\right)} \quad . \tag{4.1}$$

In Verbindung mit den Meßwerten von r wurden die Siededichten ρ' aus der Siededichten-Gleichung (5.2) von Pentermann und Wagner [25] und die Ableitung der Dampfdruckkurve aus der Dampfdruckgleichung (5.1) von Wagner, Ewers und Pentermann [24] verwendet.

Auf diese Weise wurden aus den als zuverlässig angesehenen Verdampfungsenthalpiemeßwerten von Frank und Clusius [41], Clusius und Konnertz [42], Furukawa und McCloskey [43] und Suyama et al. [44] p,ρ,T-Zustandswerte auf der Taulinie gewonnen, vgl. auch Abschn. 4.3.2. Sie sind in Tabelle 5 mit dem Dampfdruck nach Gl.(5.1) aufgelistet, vgl. auch Tabelle 4 und Bild 2.

Tabelle 5: Aus Messungen der Verdampfungsenthalpie berechnete p_s,ρ",T-Daten auf der Taulinie

T / K	ρ / mol/ℓ	p / bar	Lit.	T / K	ρ / mol/ℓ	p / bar	Lit.
68,397	0,008 196 2	0,046 442	[43]	89,120	0,125 731	0,904 892	[44]
68,403	0,008 194 3	0,046 492	[43]	89,800	0,134 396	0,972 788	[44]
68,406	0,008 207 4	0,046 514	[43]	90,080	0,138 054	1,001 86	[44]
75,988	0,027 005 5	0,169 403	[43]	90,188	0,139 496	1,013 25	[44]
76,001	0,027 069 9	0,169 732	[43]	90,188	0,139 485	1,013 25	[41]
76,007	0,027 099 1	0,169 889	[43]	90,188	0,139 546	1,013 25	[42]
84,125	0,074 526 4	0,511 556	[43]	90,188	0,139 453	1,013 25	[43]
84,930	0,081 439 9	0,563 595	[44]	90,360	0,141 815	1,031 60	[44]
86,500	0,096 335 4	0,676 929	[44]	91,287	0,154 691	1,134 95	[43]
87,460	0,106 418 0	0,754 533	[44]	91,289	0,154 823	1,135 14	[43]

Weitere, durchweg ältere Meßreihen der Verdampfungsenthalpien, z.B. von Alt [45] , wurden wegen zu großer Meßfehler und widersprüchlicher Tendenzen nicht verwendet.

p,ρ,T - Daten der klassischen Idealkurve

Oberhalb von 300 K liegen bei Sauerstoff keine gemessenen Zustandsgrößen vor. Um dennoch

1. die Virialkoeffizienten und das Zustandsverhalten bis zur Boyletemperatur T_B (= 405 K , Straub u.a. [46]) korrekt darstellen zu können und
2. die Boyletemperatur aus dem vorliegenden Datenmaterial neu bestimmen zu können,

werden mit Hilfe der klassischen Idealkurve zusätzliche p,ρ,T - Werte ermittelt.

Die klassische Idealkurve ist der geometrische Ort aller Zustandspunkte, für die gilt

$$\frac{p}{\rho RT} = 1 \ . \qquad (4.2)$$

Dort schneiden sich die Zustandsebenen des realen und des idealen Gases.

In einem T,ρ - Diagramm folgt die Idealkurve im Bereich mittlerer und niedriger Dichten einer Geraden; für $\rho = 0$ entspricht der Ordinatenwert der Boyletemperatur T_B . Wird zunächst die Idealkurve aus den vorliegenden p,ρ,T - Daten des mittleren Dichtebereiches bestimmt, können somit neue Zustandswerte für niedrige Dichten und die Boyletemperatur durch Extrapolation gewonnen werden.

Aus allen ausgewählten Daten wurden durch kubische Interpolation für alle gemessenen Isothermen jene T,ρ - Tupel bestimmt, in denen Gl.(4.2) erfüllt ist. Die Analyse dieser Werte zeigt, daß für Dichten $\rho < 21{,}2$ mol/ℓ bzw. Temperaturen $T > 230$ K die einzelnen Punkte der Idealkurve, vgl. Tabelle 6, durch eine Geradengleichung korrekt erfaßt werden können.

Tabelle 6: Aus p,ρ,T - Meßdaten interpolierte Werte der klassischen Idealkurve für Temperaturen T > 230 K

$\frac{T}{K}$	$\frac{\rho}{mol/\ell}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\rho}{mol/\ell}$
230,025 4	21,154 3	270,001 6	16,351 1
240,029 8	19,958 7	279,996 9	15,161 2
250,013 7	18,753 6	289,993 4	13,960 4
260,007 4	17,550 7	299,991 1	12,756 4

Diese Gleichung lautet:

$$\frac{T}{K} = 406{,}290 - 8{,}332\,4\ \frac{\rho}{mol/\ell} \quad . \tag{4.3}$$

Hieraus folgt für die Boyletemperatur ($\rho = 0$)

$$T_B = 406{,}290\ K \tag{4.4}$$

und die sogenannte Nullpunktsdichte ($T = 0\ K$)

$$\rho_o = 48{,}760\ mol/\ell \quad . \tag{4.5}$$

Aus der Idealkurve, Gl.(4.3) und der Gl.(4.2) wurden für Temperaturen von 300 K bis zur Boyletemperatur neue p,ρ,T - Daten berechnet. Dabei wurde entsprechend der mittleren Datendichte der benachbarten p,ρ,T - Daten ein Temperaturintervall von 5 K gewählt. In Tabelle 7 sind die so berechneten neuen p,ρ,T - Daten angegeben, vgl. auch Tabelle 3 und Bild 2.

Tabelle 7: Mit Hilfe der klassischen Idealkurve, Gl.(4.3) und der Zustandsgleichung des idealen Gases extrapolierte p,ρ,T - Daten

$\frac{T}{K}$	$\frac{\rho}{mol/\ell}$	$\frac{p}{bar}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\rho}{mol/\ell}$	$\frac{p}{bar}$
305	12,156 2	308,264 9	355	6,155 5	181,684 9
310	11,556 1	297,852 0	360	5,555 4	166,282 8
315	10,956 0	286,940 2	365	4,955 4	150,381 8
320	10,356 0	275,529 5	370	4,355 3	133,982 0
325	9,755 9	263,619 9	375	3,755 2	117,083 2
330	9,155 8	251,2113	380	3,155 2	99,685 5
335	8,555 8	238,303 9	385	2,555 1	81,788 8
340	7,955 7	224,897 5	390	1,955 0	63,393 3
345	7,355 6	210,992 2	395	1,355 0	44,498 8
350	6,755 6	196,558 0	400	0,754 9	25,105 5
			406,29	0,0	0,0

4.2.2. Varianzbestimmung

Zunächst werden, wie in Abschn. 4.1 erläutert, die einzelnen Varianzen $\sigma_p^2, \sigma_\rho^2, \sigma_T^2$ aus den Autorenangaben zu den apparativen Meßunsicherheiten $(=3\sigma)$ bestimmt.

Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß bei den hier vorliegenden und zum allgemeinen Standard zählenden Meßfehlern die in Gl.(3.3) benötigte Gesamtvarianz der Gl.(3.8) zum überwiegenden Teil durch die Dichtevarianz bestimmt wird. Nur in unmittelbarer Umgebung des kritischen Punktes gewinnen die Varianzen von Druck und Temperatur an Bedeutung. Gerade für die Meßunsicherheit der Dichte sind die Autorenangaben am wenigsten gesichert. Wenn daher bei der Überprüfung der Varianzen - nach den Punkten I bis III dieses Kapitels, siehe S. 23/24 - eine Angleichung der angenommenen Varianzen an die Datenstreuung erforderlich war, geschah dies durch entsprechende Veränderung der Dichtevarianzen. Tabelle 8 enthält alle verwendeten p,ρ,T - Daten. Bei jenen dreifachen Standardabweichungen, die sich durch die Angleichung an die tatsächliche Datenstreuung ergeben haben, sind die abweichenden Autorenangaben in eckigen Klammern mit aufgeführt.

Varianzen der Datensätze von Weber [36,37] sowie Pentermann und Wagner [25]:

Die ca. 1 700 ausgewählten Meßwerte von Weber [36,37] machen den größten Teil der 1967 p,ρ,T - Daten aus, sie überdecken weite Bereiche des Zustandsgebietes. Die Meßwertanalyse zeigt auch unter Berücksichtigung des Verhaltens gegenüber den übrigen Meßreihen, daß diesen Daten jene Dichtestreuung zuzuordnen ist, die der Reproduzierbarkeit der Dichtemessungen entspricht. Da letztlich ohne Rücksicht auf die vom Autor angegebene, aber in der Datenstreuung nicht sichtbare absolute Genauigkeit $(= 10^{-3}\,\rho)$ von einer Anpassung erwartet wird, daß die Daten innerhalb ihrer vorhandenen Streuung wiedergegeben werden, wird für die Dichtevarianz anstelle der absoluten Genauigkeit die Reproduzierbarkeit $(3\sigma_\rho = 4 \cdot 10^{-4}\,\rho)$ eingesetzt.

Die Streuungen der Pentermann/Wagner-Daten [25] untereinander und im Vergleich zu den Werten von Weber zeigen, daß die Varianzen der Dichte höher anzusetzen sind, als die aus meßtechnischer Sicht abgeleiteten Autorenangaben, vgl. Tabelle 8.

Tabelle 8: Dreifache Standardabweichung (= Meßunsicherheiten) des ausgewählten p,ρ,T-Datensatzes, vgl. Tabelle 4

p,ρ,T-Meßwerte von Weber [36,37]

$3\sigma_T = 0{,}002\ \mathrm{K} + 1{,}04 \cdot 10^{-4}(T - 50\ \mathrm{K})$

$3\sigma_p = 1 \cdot 10^{-4} p$

$3\sigma_\rho = 4 \cdot 10^{-4}\rho\ [1 \cdot 10^{-3}\rho]$

p,ρ,T-Meßwerte von Pentermann und Wagner [25]

$3\sigma_T = 0{,}005\ \mathrm{K}$

$$3\sigma_p = \begin{cases} (3{,}8 \cdot 10^{-4} - 1{,}39 \cdot 10^{-4}(\frac{p}{\mathrm{bar}} - 0{,}35))p & \text{für } p < 2\ \mathrm{bar} \\ (2{,}5 \cdot 10^{-4} - 0{,}5 \cdot 10^{-4}(\frac{p}{\mathrm{bar}} - 2{,}0))p & \text{für } 2\ \mathrm{bar} < p < 3\ \mathrm{bar} \\ (1{,}7 \cdot 10^{-4} - 9{,}091 \cdot 10^{-7}(\frac{p}{\mathrm{bar}} - 3{,}0))p & \text{für } p > 3\ \mathrm{bar} \end{cases}$$

$$3\sigma_\rho = \begin{cases} 2{,}5 \cdot 10^{-3}\rho & \text{für } \rho < 1\ \frac{\mathrm{mol}}{\ell} \\ 1{,}5 \cdot 10^{-3}\rho & \text{für } \rho > 1\ \frac{\mathrm{mol}}{\ell} \end{cases}$$

$$\left[\begin{array}{ll} (1 \cdot 10^{-3} - 2{,}94 \cdot 10^{-4}(\frac{\rho}{\mathrm{mol}/\ell} - 0{,}3))\rho & \text{für } \rho < 2\ \frac{\mathrm{mol}}{\ell} \\ 5 \cdot 10^{-4}\rho & \text{für } 2\ \frac{\mathrm{mol}}{\ell} < \rho < 15\ \frac{\mathrm{mol}}{\ell} \\ 6 \cdot 10^{-4}\rho & \text{für } \rho > 15\ \frac{\mathrm{mol}}{\ell} \end{array} \right]$$

p,ρ,T-Daten aus Verdampfungsenthalpien

$3\sigma_T = 0{,}005\ \mathrm{K}$

$3\sigma_p = 1 \cdot 10^{-4} p$

$$3\sigma_\rho = \begin{cases} 1{,}5 \cdot 10^{-3}\rho & \text{für Daten nach Furukuwa [43]} \\ 8{,}0 \cdot 10^{-4}\rho & \text{für Daten nach Frank [41], Clusius [42], Suyama [44]} \end{cases}$$

p,ρ,T-Daten aus der klassischen Idealkurve

$3\sigma_T = 0{,}002\ \mathrm{K} + 1{,}04 \cdot 10^{-4}(T - 50\ \mathrm{K})$

$3\sigma_p = 1 \cdot 10^{-4} p$

$3\sigma_\rho = 1 \cdot 10^{-3}\rho$

Varianzen der p,ρ,T-Daten aus Verdampfungsenthalpien:

Während die Standardabweichung des Druckes dem Fehler der verwendeten Dampfdruckgleichung entspricht, vgl. Gl.(5.1), wurde die Temperaturvarianz wie für die Pentermann/Wagner-Messungen angesetzt. Die Dichtevarianzen wurden wegen der guten Übereinstimmung der vier verschiedenen Meßreihen geringer angesetzt als für die Pentermann/Wagner-Werte. Dabei wurden die stärker streuenden Furukawa-Daten schwächer bewertet. Alle Dichtefehler liegen über denen, die sich nach der Fehlerfortpflanzung aus den Meßfehlern der Verdampfungsenthalpien ergeben; eine zu starke Gewichtung dieser vorkorrelierten Werte ist also ausgeschlossen.

Varianzen der p,ρ,T-Daten der Idealkurve:

Für diese Varianzen wurden die entsprechenden Werte der Meßreihen von Weber [36,37] übernommen, da diese zur Bestimmung der Idealkurve verwendet wurden. Für die Dichtefehler wurde jedoch die absolute Genauigkeit der Weber-Daten gewählt. Damit soll eventuell vorhandenen Approximations- und Extrapolationsfehlern Rechnung getragen werden.

Eine gesonderte Varianzbestimmung erfordert der Boylepunkt. Mit den nach den zuvor getroffenen Annahmen bestimmten Varianzen kann nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz für jeden Punkt der Idealkurve der Gesamtfehler in der Temperatur $3\sigma_T$ bestimmt werden. Die Extrapolation dieser Werte ergibt für die Boyletemperatur den Gesamtfehler $3\sigma_{T_B} = 0{,}41$ K, der in diesem Zustandspunkt ($\rho = 0$, $p = 0$) gleichzeitig die Gesamtvarianz darstellt. Sie ergibt sich für die K - Darstellung aus

$$3\sigma_K = (dB/dT)_{T=T_B} \cdot 3\sigma_{T_B} .$$

4.3. Sättigungsgrößen

4.3.1. Dampfdruck

Eine gründliche Analyse und eine Auswahl der Meßwerte haben Wagner, Ewers, Pentermann [24] bereits bei der Aufstellung einer neuen Dampfdruckgleichung für Sauerstoff, Gl.(5.1) vorgenommen. Die ausgewählten Datensätze sind mit den wichtigsten Kenngrößen in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Die einzelnen Meßreihen überdecken sich weitgehend. In Anbetracht der

auftretenden Meßwertstreuungen, vgl. Bild 3 in [24] , erschien es sinnvoll, allen Meßreihen die gleichen Unsicherheiten zuzuordnen. Die Standardabweichungen im Druck, die auch die Temperaturfehler beinhalten, sind ebenfalls in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Ausgewählte Dampfdruckmeßreihen für Sauerstoff und deren Varianzen, vgl. Wagner, Ewers, Pentermann [24]

Autor	Jahr	Temperaturbereich T/K	Anzahl der Meßpunkte
Hoge [47]	1950	111,069 - 154,575	64
Mochizuki et al. [34]	1969	88,934 - 91,452	130
Weber [36]	1970	113,994 - 154,304	20
Tiggelmann [33]	1973	54,361 - 99,140	35
Anscin [32]	1974	54,361 - 90,190 57,853 - 90,190	65 37
Wagner, Ewers, Pentermann [24]	1976	90,185 - 154,581	183
			Σ 534

Gesamtfehler $3\sigma_{g,p_s}$ aller Meßreihen:

$3\sigma_{g,p_s} = [10^{-4} + 4 \cdot 10^{-5} (72\ T/K)]p_s$ für 54,361 K < T < 72 K

$3\sigma_{g,p_s} = 1{,}0 \cdot 10^{-4} p_s$ für 72 K < T < 92 K

$3\sigma_{g,p_s} = 2 \cdot 10^{-4} p_s$ für 92 K < T < 154,581 K

4.3.2. Dichten des gesättigten Dampfes und der siedenden Flüssigkeit

Von Pentermann und Wagner [25] vorgenommene eingehende Untersuchungen aller Sättigungsdichten führten zu den in Tabelle 10 zusammengestellten ausgewählten Datensätzen. Beide Datensätze wurden insofern verändert, als die Meßwerte von Weber [36] und Pentermann/Wagner [25] für Temperaturen oberhalb 151 K nicht ausgewählt wurden. Diese Meßpunkte sind

Tabelle 10: Ausgewählte Datensätze und Varianzen für die spezifischen Dichten der siedenden Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes

Autor	Jahr	Temperaturbereich T/K	Anzahl der Meßpunkte
Siededichten			
Baly et al [48]	1902	69,3 - 89	23
Pool et al [49]	1962	90,188	1
Weber [36]	1970	120 - 150,54	21 (23):::
Weber [35]	1970	150 - 154,571	20
Pentermann [38] (aus [36] berechnet)	1970	61,4 - 116,6	10
Pentermann, Wagner [25]	1978	67 - 149,953	21 (22)
Taudichten			
Frank,Clusius [41]	1934	90,188	1:
Clusius,Konnertz [42]	1949	90,188	1:
Furukuwa, McCoskey [43]	1953	68,4 - 91,3	10:
Suyama et al. [44]	1975	84,9 - 90,4	8:
Weber [36]	1970	125,4 - 150,379	6 (8)
Weber [35]	1970	150 - 154,571	20
Pentermann, Wagner [25]	1978	99 - 150,665	16 (20)

Standardabweichungen für Siede- und Taudichte-Messungen - mit Ausnahme der Daten von Weber [35] :

$$3\sigma_T = 0{,}005\ \text{K}$$

$$3\sigma_{\rho'} = \begin{cases} 1{,}2 \cdot 10^{-3}\,\rho' & \text{für } T < 90\ \text{K} \\ 8{,}0 \cdot 10^{-4}\,\rho' & \text{für } T > 90\ \text{K} \end{cases}$$

$$3\sigma_{\rho''} = 1{,}5 \cdot 10^{-3}\,\rho''$$

Standardabweichung der Weber [35] - Meßreihe:

$$3\sigma_T = 0{,}009\ \text{K}$$

$$3\sigma_{\rho'} = \begin{cases} 8 \cdot 10^{-4}\rho' & \text{für } T < 154{,}401\ \text{K} \\ 1{,}2 \cdot 10^{-3}\rho'' & \text{für } T > 154{,}401\ \text{K} \end{cases}$$

$$3\sigma_{\rho''} = \begin{cases} 8 \cdot 10^{-4}\rho'' & \text{für } T < 154{,}401\ \text{K} \\ 1{,}2 \cdot 10^{-3}\rho'' & \text{für } T > 154{,}401\ \text{K} \end{cases}$$

: aus Verdampfungsenthalpien berechnete Daten, vgl. Tabelle 5

::: abweichende Gesamtzahl der Meßwerte

nämlich aus Isochorenextrapolationen auf die Dampfdruckkurve gewonnen worden; auf Grund der in diesem Temperaturbereich sehr geringen Steigungsunterschiede sind diese Werte mit wesentlich größeren Unsicherheiten behaftet als die hier ebenfalls vorliegenden Daten aus den Messungen der Dielektrizitätskonstanten von Weber [35]. Der Datensatz der Taudichte wurde darüber hinaus für Temperaturen $T < 92$ K gegenüber [25] modifiziert: Die Meßreihe von Alt [45] wurde wegen systematischer Fehler eliminiert, die neuen Daten von Suyama hinzugenommen. Ferner mußten alle Daten dieses Bereichs auf Grund eines Fehlers in [25] neu aus den Verdampfungsenthalpien berechnet werden, vgl. Abschn. 4.2.1.

Auf der Basis dieses neuen Datensatzes wird eine neue Taudichtengleichung aufgestellt, vgl. Abschn. 5.3.

Die in Tabelle 10 aufgeführten Meßunsicherheiten sind aus den bei Pentermann und Wagner [25] , vgl. Bilder 5 und 6 in [25] , auftretenden Datenstreuungen bestimmt. Die Standardabweichungen zu den Daten von Weber [35] wurden aus den umfassenden Untersuchungen des Autors abgeleitet. Für diese Daten ist eine Interpretation der Meßwertstreuungen kaum möglich, da auf Grund der unendlichen Ableitungen $d\rho'/dT$ und $d\rho''/dT$ im kritischen Punkt der Einfluß des Temperaturfehlers bei Annäherung an T_k stark zunimmt.

4.3.3. Orthobare Dichten und Dampfdrücke (T,p_s,ρ',ρ''-Datensatz)

Die indirekte Methode zur Anpassung des Maxwellkriteriums nach Gl.(3.46), vgl. Tabelle 2, erfordert T,p_s,ρ',ρ''-Daten. Die in dieser Kombination nicht als Meßpunkte vorliegenden Daten müssen durch Vorkorrelation gewonnen werden. Für Sauerstoff bietet sich hierfür folgendes Vorgehen an:

1. Bereich: $150 \text{ K} < T < T_k = 154{,}581 \text{ K}$:

Hier hat Weber [35] durch Messungen der Dielektrizitätskonstanten bei gleichen Temperaturen Siede- und Taudichten ρ' und ρ'' gemessen. Für alle Meßpunkte wurde der Dampfdruck $p_s(T)$ nach Gl.(5.1) ermittelt.

2. Bereich: $68 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$:

Zu den ausgewählten ρ'-Daten, vgl. Abschn. 4.3.2, wurden für alle Meß-

temperaturen T_M berechnet:

- $\rho''(T_M)$ aus der Taudichtengleichung, Gl.(5.5)
- $p_s(T_M)$ aus der Dampfdruckgleichung, Gl.(5.1).

Ferner wurde für alle Temperaturen T_M der rektilineare Durchmesser ρ_{RD} bestimmt

$$\rho_{RD} = (\rho' + \rho'')/2 \ . \qquad (4.6)$$

Für Temperaturen $T < 90$ K können diese ρ_{RD}-Werte mit Hilfe einer Geradengleichung korrekt beschrieben werden. Die Anpassung der Daten ergab folgende Funktion

$$\frac{\rho_{RD}}{\text{mol}/\ell} = 24{,}333\,957 - 0{,}071\,197\,\frac{T}{\text{K}} \ . \qquad (4.7)$$

Mit dieser Gleichung können ρ_{RD}-Werte mit sehr geringen Fehlern bis herunter zur Tripelpunktstemperatur $T_t = 54{,}361$ K extrapoliert werden.

3. Bereich: $T_t = 54{,}361\text{K} < T < 68$ K :

Unterhalb von 68 K liegen nur drei ρ'-Meßpunkte (oberhalb von 62 K) vor. Bekannt sind in diesem Gebiet nur der Dampfdruck, Gl.(5.1) sowie der rektilineare Durchmesser (s.o.).

Unter der Verwendung einer guten Zustandsgleichung mit korrektem zweiten Virialkoeffizienten, vgl. Ewers, Wagner [81], lassen sich bis zum Tripelpunkt weitere T, p'_s, ρ', ρ''-Werte zuverlässig bestimmen: Für Temperaturen von 56 K bis 68 K wird in Anlehnung an die Datendichte im angrenzenden Temperaturbereich in Schritten von 2 K

- $p_s(T)$ aus der Dampfdruckgleichung
- $\rho''(T, p_s)$ durch Rückrechnung aus der Zustandsgleichung, vgl. [81]
- $\rho'(\rho'', \rho_{RD}(T))$ aus Gl.(4.6) mit dem rektilinearen Durchmesser ρ_{RD} nach Gl.(4.7)

berechnet.

Der so bestimmte T, p'_s, ρ', ρ''-Datensatz umfaßt den gesamten Bereich vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt; er ist in Tabelle 22 im Anhang 12.4 aufgelistet. Originalwerte sind durch Angabe der Autoren gekennzeichnet.

Varianzen der T, p_s, ρ', ρ'' - Daten:

Die dreifachen Standardabweichungen sind identisch mit den in der Tabelle 9 für den Dampfdruck und in Tabelle 10 für die Sättigungsdichten angegebenen Werte. Lediglich für den Bereich $T < 68$ K werden damit zusätzliche Näherungen durch die Annahme eingeführt, daß die Fehler der Zustandsgleichung und die Extrapolationsfehler vernachlässigbar sind.

4.4. Isochore Wärmekapazitäten

In Anlehnung an Stewart und Jacobsen [13] wurden als c_v-Meßwerte nur die Meßreihe von Goodwin und Weber [50] ausgewählt. Die Kenngrößen sowie die von Stewart und Jacobsen [51] übernommenen Standardabweichungen für diese Daten sind in Tabelle 11 aufgeführt. Bild 3a zeigt die Lage der Meßpunkte im p,T - Diagramm.

Tabelle 11: Ausgewählte isochore Wärmekapazitäten für Sauerstoff mit Varianzen

Autor	Jahr	Temperaturbereich T/K	Druckbereich p/bar	Anzahl der Meßpunkte
Goodwin, Weber [50]	1969	54,361 - 300	3 - 353	159

Dreifache Standardabweichungen:

$3\sigma_{c_v}$ = durch Weber und Goodwin [50] für jeden Meßpunkt festgelegt

$3\sigma_T$ = $0{,}002\ \text{K} + 1{,}04 \cdot 10^{-4}\ (T - 50\ \text{K})$

$3\sigma_\rho$ = $0{,}0002\rho$ bis $0{,}002\rho$; je nach Isochorendichte entsprechend der Standardabweichung der verwendeten Zustandsgleichung, vgl. [50] .

4.5. Schallgeschwindigkeiten

Die nach der Auswahl von Stewart und Jacobsen [51] als zuverlässig anzusehenden Daten sind in Tabelle 12 zusammengefaßt. Die angegebenen Meßunsicherheiten wurden ebenfalls von diesen Autoren übernommen. Das p,T - Diagramm in Bild 3b gibt die Verteilung dieser Daten wieder.

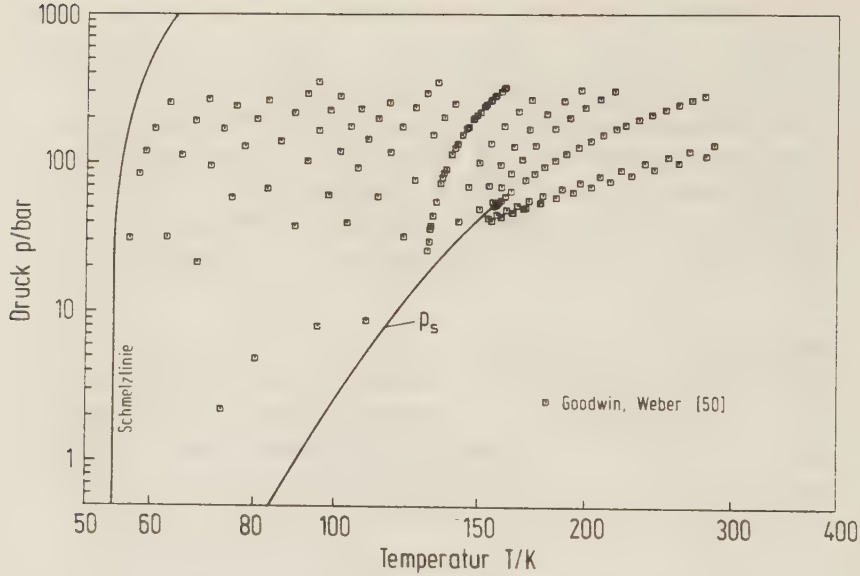

Bild 3a: Ausgewählte Meßwerte der isochoren Wärmekapazität für Sauerstoff

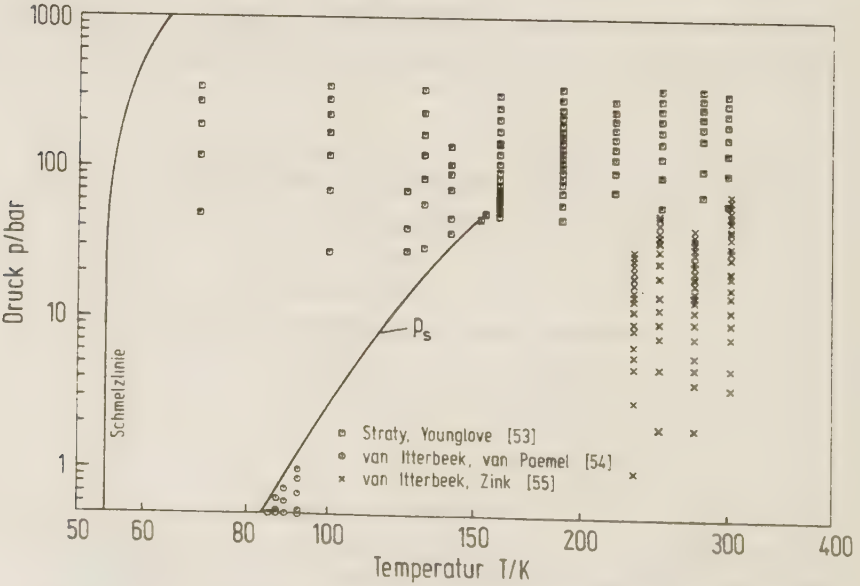

Bild 3b: Ausgewählte Meßwerte der Schallgeschwindigkeit für Sauerstoff

Tabelle 12: Ausgewählte Meßreihen für die Schallgeschwindigkeiten w für Sauerstoff mit Varianzen nach Stewart und Jacobsen [51]

Lfd. Nr.	Autor	Jahr	Temp.-Bereich T/K	Druckbereich p/bar	Meß-punkte
	siedende Flüssigkeit				
1	van Dael et al. [52]	1966	61,1 - 153,9	0,0096 - 49	40
2	Straty, Younglove [53]	1973	58 - 150	0,0042 - 42	35
	homogenes Zustandsgebiet				
3	van Itterbeck, van Paemel [54]	1938	74 - 92	0,03 - 1	41
4	van Itterbeck,Zink [55]	1958	232 - 303	1 - 70	93
5	Straty, Younglove [53]	1973	70 - 300	27 - 347	117

dreifache Standardabweichungen

Lfd. Nr.	$3\sigma_w$	$3\sigma_T$	$3\sigma_\rho$
1	0,0005 w	0,01K	$\rho\,[5 - 0{,}026\,(\rho - 0{,}5\,\frac{mol}{\ell})]10^{-4}$
2+5	0,0005 w	$0{,}002 + 1{,}04\cdot10^{-4}(T-50\,K)$	$\rho\,[5 - 0{,}0026\,(\rho - 0{,}005\,\frac{mol}{\ell})]10^{-4}$
3	0,001 w	0,1	0,002 ρ
4	0,001 w	0,1	0,0014ρ

5. Gleichungen für die Phasengrenzkurven von Sauerstoff

5.1. Dampfdruckgleichung von Wagner, Ewers und Pentermann

Als Dampfdruckgleichung wurde die von Wagner, Ewers und Pentermann [24] aufgestellte Beziehung

$$\ln \pi = T^{-1}T_k\,(n_1\tau + n_2\tau^{1.5} + n_3\tau^3 + n_4\tau^7 + n_5\tau^9) \qquad (5.1)$$

mit $\pi = p/p_k$ $\qquad p_k = 50{,}430$ bar

$\tau = 1 - T/T_k$ $\qquad T_k = 154{,}581$ K

und $n_1 = -6{,}043\,938$ $\qquad n_4 = -3{,}456\,781$

$n_2 = 1{,}175{,}627$ $\qquad n_5 = 3{,}361\,499$

$n_3 = -0{,}994\,086$

verwendet.

5.2. Siededichtengleichung von Pentermann und Wagner

Die bisher beste Gleichung zur Darstellung der Siededichten ist die von Pentermann und Wagner [25] aufgestellte Funktion

$$\delta' = 1 + n_1\tau^{1/3} + n_2\tau^{2/3} + n_3\tau^{9/3} \qquad (5.2)$$

mit $\delta' = \rho'/\rho_k$ $\qquad \rho_k = 13{,}60$ mol/l

$\tau = 1 - T/T_k$ $\qquad T_k = 154{,}581$ k

und $n_1 = 1{,}523\,779$

$n_2 = 0{,}844\,538$

$n_3 = 0{,}204\,933$.

5.3. Eine neue Gleichung für die Taudichten

Die von Pentermann und Wagner [25] vorgeschlagene Taudichtenfunktion besitzt für Temperaturen $T < 100$ K einen systematisch falschen Verlauf, vgl. Abschn. 4.3.2. Daher wurde mit Hilfe der in Kap. 6 vorgestellten evolutionären Optimierungsmethode ein neuer funktionaler Ansatz zur Darstellung der Dichten des gesättigten Dampfes ermittelt.
Als zu optimierender Ansatz wurde die folgende Beziehung gewählt

$$\delta'' = \sum_{i=1}^{N} a_i\tau^{\alpha_i} \qquad (5.3)$$

mit $\delta'' = \dfrac{\rho''}{\rho_k} - 1$

oder $\delta'' = \ln(\rho''/\rho_k)$

und $\tau = (1 - T/T_k)$.

Die nichtlinearen Parameter α_i wurden mit Hilfe des Optimierungsverfahrens so bestimmt, daß die einzelnen Terme $a_i\tau^{\alpha_i}$ die für die Darstellung der Taudichten wirksamsten Koeffizienten darstellen. Gleichzeitig wurde die Koeffizientenzahl N derart optimiert, daß durch die Erhöhung der Termzahl keine signifikante Verbesserung der Meßwertwiedergabe zu erreichen ist. Der Wertevorrat für α_i wird auf eine sechzig Glieder umfassende Folge äquidistanter Werte mit folgendem Bildungsgesetz

$$\alpha_i = \alpha_{min} + (j - 1)\Delta\alpha \qquad (5.4)$$

mit $\alpha_{min} = 0$

$\Delta\alpha = \dfrac{1}{3}$

beschränkt. Zur Anpassung wurden die in Tabelle 10 angegebenen Daten und Varianzen für die Taudichten verwendet.

Als Ergebnis der Optimierung ergab sich folgende Taudichtengleichung:

$$\ln \frac{\rho''}{\rho_k} = a_1\tau^{1/3} + a_2\tau^{2/3} + a_3\tau + a_4\tau^{5/3} + a_5\tau^4 + a_6\tau^9 \qquad (5.5)$$

mit $a_1 = -1{,}498431$ $\quad a_4 = -5{,}659990$

$a_2 = -2{,}116826$ $\quad a_5 = -18{,}909640$

$a_3 = -0{,}905713$ $\quad a_6 = -53{,}780774$.

Diese Funktion besitzt die im kritischen Punkt erforderliche unendliche Ableitung. Die logarithmische Dichtenormierung erhielt den Vorzug, weil bei der anderen Normierung Funktionen mit gleicher Länge geringe systematische Tendenzen in der Meßwertwiedergabe aufweisen. Die Qualität der neuen Gleichung demonstrieren die in Bild 4 dargestellten relativen Dichteabweichungen der Taudichtemeßwerte von den aus Gl.(5.5) berechneten Werten.

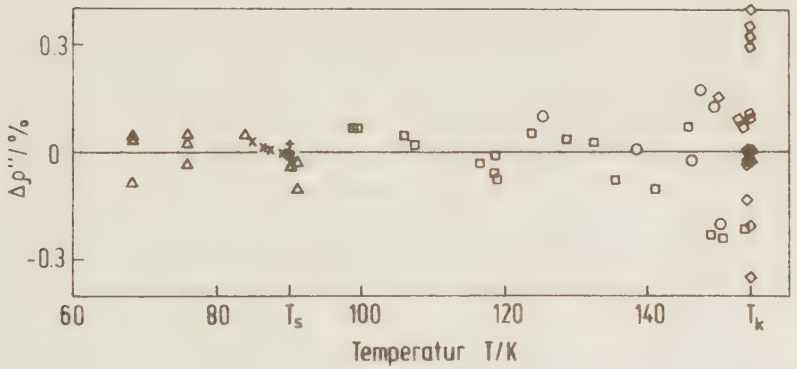

Bild 4: Relative Dichteabweichung $\Delta\rho'' = (\rho'' - \rho''_{Gl.(5.5)})/\rho''$ der ausgewählten Taudichtemeßwerte, vgl. Tab. 10

Alle Meßwerte werden innerhalb der Meßunsicherheit, vgl. Tab. 10, wiedergegeben, unterhalb von 145 K sind die Abweichungen geringer als 1% vom Dichtewert. Die Streuungen im Bereich der kritischen Temperatur sind eine Folge des sehr steilen Anstieges der ρ",T-Kurve, auch sie sind geringer als die Meßfehler.

6. Eine neue Methode zur Optimierung funktionaler Ansätze

Bei der Entwicklung von Zustandsgleichungen hat man es mit einer in der Physik häufig auftretenden Situation zu tun, daß ein Zusammenhang zwischen physikalischen Größen nur empirisch durch Messungen erfaßt ist, daß aber der *funktionale Zusammenhang* als die exakte analytische Beschreibung unbekannt ist. Die Auffindung zutreffender *funktionaler Ansätze* ist das Grundproblem für die Darstellung solcher Abhängigkeiten; unbekannte Parameter in den gefundenen Ansätzen lassen sich dann nach den in Kap. 3 behandelten Methoden aus den Meßwerten bestimmen.

Für die Aufstellung funktionaler Ansätze sind allgemeingültige methodische Vorgehensweisen oder gar abgeschlossene Algorithmen wenig entwickelt. Die Entwicklungsgeschichte der Zustandsgleichungen ist von diesem Umstand besonders geprägt. Wie in Kap. 1 aufgezeigt wurde, bestehen die heute besten Zustandsgleichungen, wie die von Pollak [12], Stewart und Jacobsen [13] , Angus et al.[56,57,58] , aus sehr umfangreichen Polynomkombinationen. Es sind Ergebnisse einer Entwicklung, in der verbesserte funktionale Ansätze im wesentlichen nur durch Erweiterung bereits bekannter Gleichungsformen - wie z.B. der BWR-Gleichung - gefunden wurden. Dabei sind die Formen und die Zahl der Terme in diesen Gleichungen in der Regel nicht im einzelnen analysiert, sondern nach rein subjektiven Gesichtspunkten festgelegt worden.

Als einzige Methode, funktionale Ansätze unter stärkerer Einbeziehung objektiver Kriterien zu bestimmen, stehen die als Regressionsanalyse bezeichneten Verfahren zur Verfügung. Für die Aufstellung thermodynamischer Funktionen hat Wagner [14,15] erstmals ein entsprechendes Verfahren entwickelt und auf Probleme mit einer unabhängigen Variablen, z.B. auf die Optimierung der Form von Dampfdruckgleichungen, erfolgreich angewandt. Dieses Verfahren wurde von de Reuck und Amstrong [59] für die Er-

mittlung von Zustandsgleichungen erfolgreich angepaßt und eingesetzt. Eine neue Methode zur Ansatzoptimierung, die eine gesteigerte Wirksamkeit gewährleistet und auch für die Optimierung komplizierter funktionaler Abhängigkeiten mit mehreren unabhängigen Variablen mit Erfolg eingesetzt werden kann, soll im folgenden vorgestellt werden.

6.1. Grundsätzliches Prinzip der Ansatzoptimierung

Eine Optimierung von funktionalen Ansätzen läßt sich allein in der folgenden Aufgabenteilung durchführen:

1. Aufgabe: Aufstellung eines *allgemeinen funktionalen Ansatzes*, in dem die für die Beschreibung der vorliegenden Abhängigkeiten sinnvoll erscheinenden Terme und funktionalen Formen eingebracht werden können.
   Diese Aufgabe erfordert ein rein empirisches subjektives Vorgehen.

2. Aufgabe: Bestimmung des im Rahmen des vorgegebenen Vorrats von Funktionen bestmöglichen *funktionalen Ansatzes*. Dies bedeutet einmal die Auswahl der geeignetsten Terme und zum anderen die Ermittlung der günstigsten Anzahl von Termen. Qualitätsmaßstab ist die Summe der Abweichungsquadrate zwischen den Werten des funktionalen Ansatzes und den Meßwerten. Die Durchführbarkeit dieser Aufgabe erfordert, daß der allgemeine Ansatz linearen Charakter hat; dies kann vielfach durch Transformation der Variablen erreicht werden.
   Durch die Wahl geeigneter Methoden läßt sich diese Aufgabe weitgehend nach objektiven Kriterien lösen.

Eine sinnvolle Lösung der 2. Aufgabe erfordert eine zuverlässige Optimierungsstrategie. Selbst bei Vorgabe der Gesamtzahl der Terme I im funktionalen Ansatz bedarf es einer sehr flexiblen Suchstrategie, um die I besten Terme aus dem vorgegebenen allgemeinen Ansatz zu bestimmen. Eine Totalvariation der I Terme scheitert an der zu großen Zahl der möglichen Varianten.

Die bislang einzig angewandten Methoden sind die aus der mathematischen Statistik entstandenen Regressionsanalysen, vgl. Draper, Smith [60], Hamaker [61] , Stange [62] , Efroymson [63] . In diesen Verfahren wird der

funktionale Ansatz Term um Term aus dem vorgegebenen Ansatz aufgebaut, wobei

- im Fall der Vorwärtsregression,mit dem ersten Term beginnend,als jeweils nächster Term das Glied in den Ansatz aufgenommen wird, das die stärkste Verringerung der Fehlerquadratsumme bewirkt,
- im Fall der Rückwärtsregression, von der Gesamtzahl der Terme ausgehend, als jeweils nächster Term das Glied eliminiert wird, dessen Ausscheiden den geringsten Anstieg der Fehlerquadratsumme zur Folge hat.

Beide Verfahren enden, wenn aus einem statistischen Test hervorgeht, vgl. Gl.(6.19), daß bei Änderung der Zahl der Terme die Veränderung der Fehlerquadratsumme nicht mehr signifikant ist. Die Wirksamkeit dieser Verfahren ist vor allem durch die geringe Flexibilität in der sukzessiven Auswahl der Terme sehr beschränkt. Bei komplizierteren Abhängigkeiten sind diese Strategien wenig effektiv, vgl. Halde [64] , Hamaker [61], , Moore [66]. Ihre Anwendung für die Entwicklung thermodynamischer Zustandsfunktionen verspricht keine Erfolge, vgl. Wagner [14] , Ewers [67]. Die wesentlich verbesserte Regressionsanalyse (Vorwärtsregression) von Wagner [14] besitzt eine höhere Flexibilität in der Auswahl der einzelnen Terme, denn nach jeder Aufnahme eines neuen Terms in den funktionalen Ansatz werden alle schon aufgenommenen Terme einzeln daraufhin überprüft, ob durch einen Austausch gegen einen bis dahin noch nicht verwendeten Term die Fehlerquadratsumme vermindert werden kann. Diese Maßnahme verringert mögliche Interkorrelationen zwischen einzelnen Termen des Ansatzes, wodurch eine weitere Minderung der Fehlerquadratsumme zu erreichen ist.

Als Optimierungsstrategien weisen alle Verfahren der Regressionsanalyse wesentliche Mängel auf; diese machen besonders bei einer höheren Dimensionalität des Optimierungsproblems (= Zahl der Terme im funktionalen Ansatz) optimale Lösungen sehr unwahrscheinlich. So findet infolge der sukzessiven Aufnahme bzw. Elimination von Termen eine Optimierung in verschiedenen, mit der Zahl der Terme stets wechselnden Unterräumen statt. Dabei wird in jedem Unterraum die Suche jeweils vorzeitig abgebrochen. Die jeweilige Optimierungssituation sowie die Optima der einzelnen Unterräume sind aber nicht übertragbar, so daß eine Gesamtoptimierung nur sehr unvollkommen durchgeführt werden kann. Das von Wagner [14] eingeführte Prinzip des

"Austausches von Termen" bewirkt eine stärkere Optimierung im jeweiligen Unterraum. Da aber nur einzeln Term gegen Term ausgetauscht werden kann, ist besonders bei höher dimensionalen Problemen nur eine unvollkommene Optimierung möglich. Ein hier erforderlicher, wiederholter gleichzeitiger Austausch beliebig vieler Terme übersteigt aber die rechentechnischen Möglichkeiten der Regressionsalgorithmen.

Mit dem Ziel einer zuverlässigeren Optimierung umfangreicher funktionaler Ansätze wurde deshalb eine neue Optimierungsstrategie entwickelt. Die Optimierungsaufgabe wurde dazu in folgender Weise formuliert:

Um eine möglichst geringe Summe der quadratischen Abweichungen zwischen den Meßwerten und ihrer funktionalen Darstellung zu erhalten, soll ein *funktionaler Ansatz* der Form

$$\eta = \sum_{n=1}^{N} \sum_{i=1}^{I^{(n)}} a_i^{(n)} \, \zeta_i^{(n)}(\alpha_{k,i}^{(n)}, x_k) \quad , \qquad k = 1(1)K \; ^{*)} \qquad (6.1)$$

optimiert werden. In ihm sind

η die (transformierte) abhängige Variable,

$a_i^{(n)}$ lineare anpaßbare Koeffizienten,

$\zeta_i^{(n)}$ transformierte unabhängige Variable.
Sie stellen die zu optimierenden Terme dar, die in $n = 1(1)N$ verschieden zu wählenden Funktionsformen $\zeta^{(n)}$ auftreten können und Funktionen der $k = 1(1)K$ unabhängigen physikalischen Variablen x_k sowie der noch freien zu optimierenden Parameter α_k sind; von jeder der $n = 1(1)N$ Funktionsformen $\zeta^{(n)}$ befinden sich $i = 1(1)\, I^{(n)}$ verschiedene Terme $\zeta_i^{(n)}(\alpha_{k,i}, x_k)$ im Ansatz.

Der Optimierungsraum wird vor Beginn der Rechnung abgegrenzt. Dies geschieht, indem ein Vorrat von Termen aufgestellt wird, aus dem die Glieder $\zeta_i^{(n)}$ der Gl.(6.1) ausgewählt werden. Dieser Vorrat wird im *allgemeinen funktionalen Ansatz* zusammengefaßt; er wird in folgender Weise aufgestellt:

---

*) Diese Schreibweise bedeutet, daß der Laufindex k beginnend mit dem Wert 1 in Schrittweiten von 1 alle ganzen Zahlen bis zum Endwert K durchläuft.

1. Wahl von $m = 1(1)\ M$ verschiedenen gewünschten Funktionsformen

$$\zeta^{(m)}\,(\alpha_1^{(m)}, x_1, \ldots, \alpha_k^{(m)}, x_k, \ldots, \alpha_K^{(m)} x_K) \qquad (6.2)$$

z.B. einer Potenzfunktion für $m = 1$

$$\zeta = \prod_{k=1}^{K} x_k^{\alpha_k} \quad . \qquad (6.3)$$

2. Von jeder Funktionsform werden $j = 1(1)\ J^{(m)}$ verschiedene Terme in den allgemeinen Ansatz aufgenommen; sie werden für jede Form durch die Wahl von $j = 1(1)\ J^{(m)}$ Parametersätzen $(\alpha_{1,j}^{(m)}, \ldots, \alpha_{k,j}^{(m)}, \ldots, \alpha_{Kj}^{(m)})$ festgelegt und lauten

$$\zeta_j^{(m)}\,(\alpha_{1,j}^{(m)}, x_1, \ldots, \alpha_{k,j}^{(m)}, x_k, \ldots, \alpha_{K,j}^{(m)}, x_K) \qquad (6.4)$$

Damit ist ein allgemeiner funktionaler Ansatz der Form

$$\eta^{allg} = \sum_{m=1}^{M} \sum_{j=1}^{J^{(m)}} b_j^{(m)}\ \zeta_j^{(m)}\ (\alpha_{k,j}^{(m)}, x_k)\ , \qquad k = 1(1)\ K \qquad (6.5)$$

bestimmt. Alle Terme $\zeta_i^{(n)}$ der zu optimierenden Funktion (6.1) sind Elemente aus diesem Ansatz. Auf der Ebene der Parameter α_k bedeutet dies, daß für alle Parameter $\alpha_{k,i}^{(n)}$, $n = 1(1)\ N$, $i = 1(1)\ I^{(n)}$ des zu optimierenden Ansatzes (6.1) gilt:

$$\alpha_{k,i}^{(n)} \in \alpha_{k,j}^{(m)}\ , \qquad \begin{matrix} m = 1(1)\ M \\ j = 1(1)\ J^{(m)} \end{matrix} \quad . \qquad (6.6)$$

Die Optimierungsaufgabe lautet damit folgendermaßen:

1. Simultane Optimierung aller Terme $\zeta_i^{(n)}$ der Gl.(6.1) durch Auswahl der geeigneten Parameter $\alpha_{k,i}^{(n)}$ aus dem allgemeinen Ansatz (6.5), so daß für die nach der Maximum Likelihood Methode bestimmte Fehlerquadratsumme gilt

$$\chi^2 = \sum_{l=1}^{L} \left(\frac{\eta_{Mess,l} - \sum_{n=1}^{N} \sum_{i=1}^{I^{(n)}} a_i^{(n)}\ \zeta_i^{(n)}\ (\alpha_{k,i}^{(n)},\ x_{k,l})}{\sigma} \right)^2 \stackrel{!}{=} \text{MINIMUM} \quad . \qquad (6.7)$$

Dazu wird ausschließlich der Parametervektor $\hat{\imath}$ der Optimierung unterworfen. Die linearen Konstanten $a_i^{(n)}$ folgen jeweils als eindeu-

tige Lösungen des aus Gl.(6.7) folgenden linearen Normalgleichungssystems, das ohnehin für die Qualitätsbestimmung zu lösen ist. Es handelt sich also um ein Problem der diskreten Parameteroptimierung; der Wertevorrat für $\alpha_{k,i}^{(n)}$ ist durch Gl.(6.6) festgelegt. Dabei sind die Nebenbedingungen zu beachten, daß bei jeder einzelnen der $n = 1(1) N$ Funktionsformen $\zeta^{(n)}$ für alle $i = 1(1) I^{(n)}$ Terme gelten muß:

$$\zeta_i^{(n)} - \zeta_j^{(n)} \neq 0 \quad , \quad j = 1(1) i-1 \quad \text{und} \quad j = i+1(1) I^{(n)} , \qquad (6.8)$$

denn es dürfen keine identischen Terme in Gl.(6.1) auftreten.

2. Bestimmung der günstigsten Termenzahl

$$I = \sum_{n=1}^{N} I^{(n)} \quad . \qquad (6.9)$$

Dies sollte gleichzeitig mit Punkt 1 durchgeführt werden, indem eine sinnvolle Variation der Anzahl der Terme realisiert wird. Die Termenzahl läßt sich mit dem Qualitätskriterium der Gl.(6.7) an Hand eines statistischen Tests (F-Test, vgl. Abschn. 6.2.3) zu einem Qualitätskriterium zusammenfassen; dabei wird im Vergleich der Varianzen $\chi^2/(M-I)$ zweier Funktionsvarianten unterschiedlicher Termenzahl geprüft, ob ein signifikanter Varianzunterschied vorliegt. Bei nicht signifikantem Varianzunterschied wird die jeweils kürzere Funktion bevorzugt.

Nach erfolgreicher Optimierung können die nach objektiven Kriterien gefundenen Terme als die für die vorliegende Abhängigkeit signifikanten Funktionen des vorgegebenen Funktionsvorrats bezeichnet werden.

Dieses Optimierungsproblem ist als sehr komplex zu bezeichnen, denn nach den Erfahrungen in der Ansatzoptimierung anhand der Regressionsanalyse, vgl. Wagner [14] , Ewers [67] , ist bei zunehmender Zahl der zu optimierenden Terme mit teilweise extremen Strukturen der Optimierungsebene zu rechnen, so z.B. mit starken Tälern und weiten, flachen Anstiegen. Es ist also eine Optimierungsstrategie mit hoher Flexibilität erforderlich, die grundsätzlich die Fähigkeit besitzt, auch naheliegende Nebenoptima überwinden zu können.

6.2. Eine neue evolutionäre Optimierungsmethode (EOM) für die numerische Optimierung

Auf dem Gebiet der Optimierung gilt allgemein, vgl. McArthur [68] Jarvis [69] , Schwefel [70] , daß bei komplizierten Problemstrukturen mit hohen Parameterzahlen und schwer lokalisierbaren Optima die nicht deterministischen Verfahren - hier auch als Zufallsstrategien bezeichnet - den deterministischen Methoden überlegen sind. Bei den zum Teil erheblich unterschiedlichen Zufallsstrategien werden die zu optimierenden Parameter nicht nach deterministischen, sondern nach zufallsmäßigen Regeln verändert. Die Entwicklung dieser Methoden führt von der reinen Zufallssuche in zunehmendem Maße zu sequentiellen, "lernfähigen" und strategiebetonten Verfahren. Da sich die biologische Evolution, die ja die Entstehung jeweils optimaler Strukturen bewirkt, als eine sehr wirksame und allgemeingehaltene Optimierungsstrategie erwiesen hat, ist auch zunehmend versucht worden, Evolutionsprinzipien in Optimierungsverfahren einzusetzen, vgl. Brooks [71] , Box [72] , Bremermann [73,74] , Bremermann et al.[75] , Rechenberg [76] und Schwefel [70] . Vor allem die vier letztgenannten Autoren haben mit entsprechenden Verfahren gezeigt, daß Optimierungsmethoden, in denen Evolutionsmechanismen realisiert worden sind, sehr wirksame Strategien darstellen können.

Da für die vorliegende Problemstellung dennoch kein bei vergleichbaren Problemen bewährtes Optimierungsverfahren aufzufinden war, und sich die sehr allgemeingültigen Optimierungsprinzipien der biologischen Evolution als vorteilhaft erweisen, wurde eine neue *evolutionäre Optimierungsmethode* (EOM) für die numerische Optimierung entwickelt.

Dieses Verfahren ist eine direkte Suchstrategie für die Lösung von Parameteroptimierungsaufgaben der Form

$$y(x_i) \stackrel{!}{=} \text{Minimum}, \qquad i = 1(1)I \quad . \tag{6.10}$$

Die Methode wurde zwar anhand diskreter Parameteroptimierungsprobleme entwickelt, sie ist aber mit leichten Modifikationen des Algorithmus auf nichtdiskrete Probleme anwendbar. Nebenbedingungen bezüglich der Parameter x_i , die sich in Ungleichungen darstellen lassen, können berücksichtigt werden. Das Verfahren ist also auf Parameteroptimierungsaufgaben mit folgenden Spezifikationen bezüglich der Parame-

ter x_i , i = 1(1)I , anwendbar:

Optimierung:	nichtdiskret:	diskret:	
- ohne Nebenbedingung:	$x_i \in R^n$,	$x_i \in x_j$, j = 1(1)J	(6.11)
- mit Nebenbedingungen $N_l(x_i) > 0$, l = 1(1)L:	$x_i \in G$	$x_i \in x_j$, j = 1(1)J	(6.12)

Weitere Informationen über die Optimierungsebene, wie zum Beispiel deren Ableitungen nach den einzelnen Parametern, sind für die Problemlösung nicht erforderlich.

6.2.1. Der Strategiealgorithmus

Bei der neuen evolutionären Optimierungsmethode handelt es sich nicht um ein möglichst korrektes mathematisches Modell eines Evolutionsprozesses, sondern um eine Optimierungsstrategie, in der einzelne Prinzipien der biologischen Evolution allein zu dem Zweck nachgebildet und eingesetzt werden, eine möglichst allgemein anwendbare, schnell und zuverlässig konvergierende Suchstrategie zu erhalten. Dabei wurden wesentliche Mechanismen aus dem Lebenszyklus diploider Organismen vereinfachend nachgeahmt. Dazu gehören die aus der Genetik, vgl. Levine [77] , Prevost [78] , Stebbins [79] , bekannten Evolutionsfaktoren:

- Paarung
- Meiose (geschlechtliche Vermehrung) mit
  - Reduplikation
  - Mutation
  - Crossing-over
- Eibefruchtung beziehungsweise Gametenkombination (Entstehung neuer Individuen)
- Fitness
- Selektion
- Inzucht
- Populationsverzweigungen.

Ferner sind die Faktoren Dominanz und Rezessivität, sowie Deletion und Duplikation, Rekombination und Populationsstärke in ihrer Brauchbarkeit analysiert und getestet worden. Viele Faktoren der Evolutionstheorie sind nicht berücksichtigt, die verwendeten zum Teil erheblich modifiziert wor-

den. Vor allem sind zeitliche Abläufe sehr gerafft und die Häufigkeiten von Evolutionsereignissen in entscheidenden Punkten erheblich gesteigert worden. Bei all diesen Maßnahmen wurde aber darauf geachtet, daß die Wirkung der verwendeten Evolutionsfaktoren erhalten blieb.

Die Evolution (Optimierung) vollzieht sich in der Fortentwicklung von *Populationen* aus einzelnen Lebewesen. Einem Lebewesen mit seinen charakteristischen Merkmalen - dem Phänotyp - ist die zu optimierende Funktion Gl.(6.10), gleichzusetzen. Seine Eigenschaften sind durch den Parametervektor $\hat{x}$ - den Genotyp - festgelegt. *Dabei entspricht der Parametervektor* $\hat{x}$ *einem Chromosom, seine Komponenten* x_i *entsprechen den Genen.* Der Parametervektor enthält also das "genetische Material". Er wird wie dieses von einer *Generation* auf die andere vererbt und ist dabei ständigen Mutationen unterworfen, so daß sich die Eigenschaften (Qualität) der durch Parametervektoren verschiedener Generationen bestimmten Funktionen ändern. Die Selektion bewirkt, daß im Generationsprozeß langfristig nur Parametervektoren guter Funktionen "überleben" und weitere Nachkommen bilden. So gelangen alle Parametervektoren und ihre Population insgesamt auf höhere Qualitätsniveaus. Der Grundalgorithmus der Optimierungsstrategie soll anhand des in Bild 5, links, dargestellten Ablaufschemas besprochen werden. Rechts im Bild sind mit Hilfe symbolisierter Generationen und Parametervektoren wesentliche Mechanismen veranschaulicht.

Die Optimierung beginnt mit dem Aufbau einer Population P von N Parametervektoren $\hat{x}$. Die einzelnen Parametervektoren werden bestimmt, indem für alle Komponenten Parameterwerte innerhalb des vorgegebenen Variablenraumes unter Beachtung eventuell vorhandener Nebenbedingungen rein zufällig gewählt werden, vgl. auch Abschn. 6.2.2. Jedem Parametervektor wird durch Auswerten der Gl.(6.10) ein Qualitätswert zugeordnet. Die Optimierungsstrategie benötigt also keine Startlösung! Die Zahl N der Parametervektoren der Population, *Populationsstärke* genannt, wird vor Rechnungsbeginn festgelegt; sie bleibt während der Optimierung stets konstant.

Die Optimierung dieser Population vollzieht sich in der Generationsfolge von Parametervektoren. Dazu wird aus der g. *Generation als der Elterngeneration (Startgeneration:* g = 1) die (g+1).*Generation der Nachkommen* entwickelt. Die Erzeugung von Nachkommen und der Aufbau der

(g+1).Generation geschieht in einem Paarungs- sowie Mutations- und Selektionsprozeß, wie er in Bild 5 durch die Felder ② - ⑨ des Ablaufschemas dargestellt und auf der rechten Seite anhand symbolisierter Parametervektoren näher erläutert ist.

Zunächst erfolgt die *zufällige Wahl zweier Eltern* E_1 und E_2, vgl. Bild 5 rechts. Sie bestehen in Analogie zu diploiden Organismen aus jeweils zwei Parametervektoren. Bei der Wahl eines jeden Elter erfolgt stets erneut eine rein zufallsmäßige Zuordnung zweier Parametervektoren der Population zu einem Elter; die der Genetik entsprechende feste Kopplung zweier Parametervektoren in einem einzelnen diploiden Individuum wurde bewußt aufgehoben.

Im nächsten Schritt, vgl. Feld ⑤ in Bild 5, werden in Analogie zur Gametenbildung durch *Reduplikation* und zur *Genmutation* aus jedem Parametervektor eines jeden Elter neue Parametervektoren, die *Mutanten*, erzeugt, vgl. M_1 bis M_4 in Bild 5 rechts. Aber an Stelle einer der Reduplikation entsprechenden identischen Verdopplung eines jeden Parametervektors wird im Sinne einer Duplikation nur jeweils ein Mutant pro Elternvektor gebildet. Dabei werden in Nachahmung der Genmutation Veränderungen in den Mutantenvektoren gegenüber ihren jeweiligen Elternvektoren erzeugt; diese Mutationen müssen in allen Komponenten zufällig und unabhängig voneinander sein. Daher werden die Mutanten in allen Komponenten $i = 1(1)I$ nach folgender Vorschrift aus den Elternvektoren erzeugt:

$$x_{m,i} = x_{e,i} + ZN_i(0,s_{m,i}) \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} m = M_1 \text{ bei } e = E_{11} \\ m = M_2 \text{ bei } e = E_{12} \\ m = M_3 \text{ bei } e = E_{21} \\ m = M_4 \text{ bei } e = E_{22} \end{array} \quad . \qquad (6.13)$$

$ZN_i(0,s_{m,i})$ sind normalverteilte Zufallszahlen mit dem Erwartungswert 0 und der Streuung $s_{m,i}$. Dementsprechend ist für jede Vektorkomponente eine geringe Mutation wahrscheinlicher als eine große. Die Schrittweite bei der Veränderung der Parameterkomponenten wird also wesentlich durch die Varianz bestimmt. Daher kann sie selbst auch als Schrittweite bezeichnet werden. Eine geeignete Einstellung dieser Schrittweiten wird in Abschn. 6.2.2 dargestellt.

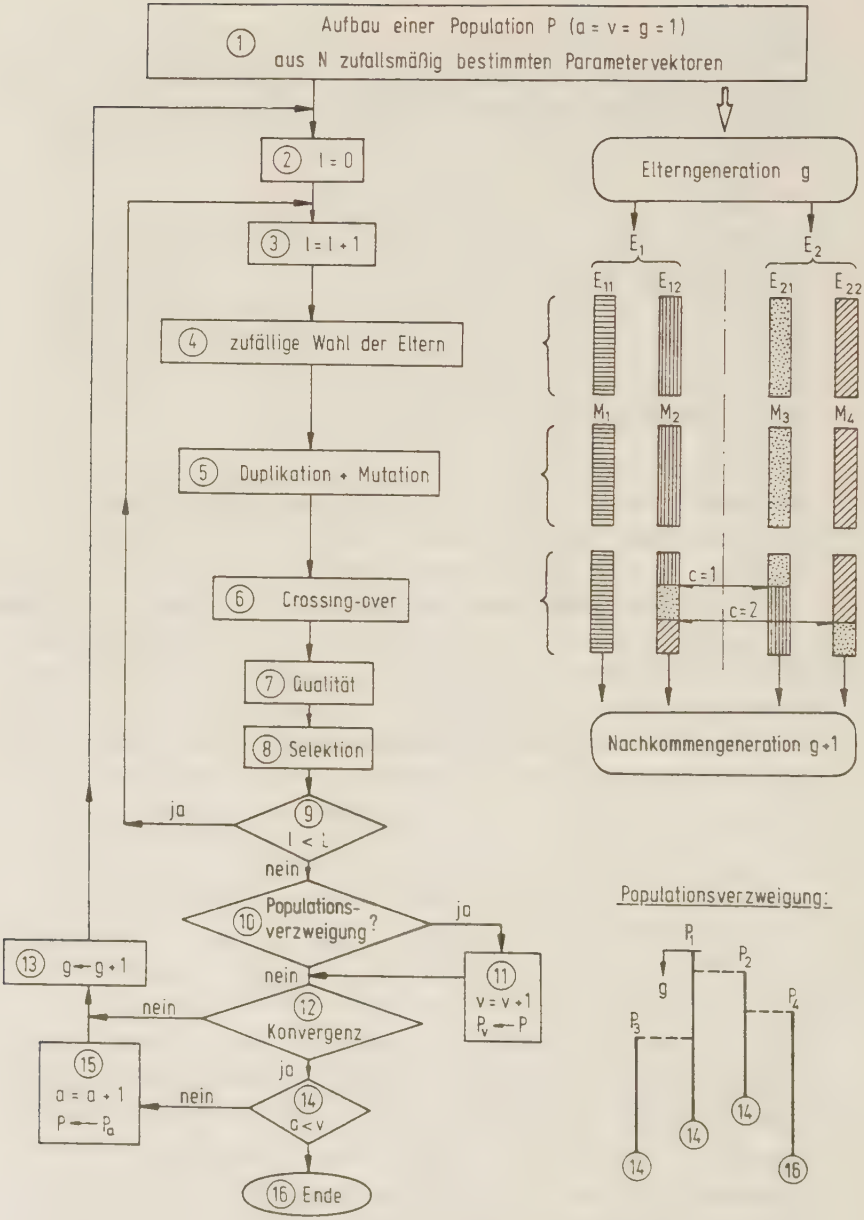

Bild 5: Ablaufschema der evolutionären Optimierungsmethode

Eine wesentlich stärkere Veränderung in den Mutanten kann durch das *Crossing-over* bewirkt werden, vgl. Feld ⑥, Bild 5. Nach dem Prinzip des Crossing-over können gleiche Komponentenbereiche zwischen zwei Mutantenvektoren ausgetauscht werden. Dieses dürfte der Genetik entsprechend nur zwischen den Mutantenvektoren auftreten, die von demselben Elter stammen, hiervon wären bei getreuer Nachbildung der Reduplikation nicht zwei sondern vier vorhanden. Als besonders günstig im Sinne eines schnellen Fortschritts in der Optimierung erwies es sich, das Prinzip des Crossing-over auf die hier insgesamt vorliegenden vier Mutanten aus beiden Eltern anzuwenden, vgl. Bild 5, rechts neben Feld ⑥. Ein Crossing-over kann nur zwischen den Mutanten verschiedener Eltern stattfinden. Die beteiligten Mutanten werden jeweils zufällig ausgewählt, zum Beispiel M_2 und M_3 beim ersten Crossing $c = 1$ in Bild 5. Nachdem ebenfalls rein zufällig festgelegt wird, in welcher Komponente i_c das Crossing stattfindet, werden alle Komponenten mit höheren Indizes zwischen den Mutantenvektoren ausgetauscht, wie dies für die Mutanten M_2 und M_3 und $c = 1$ in Bild 5 grafisch hervorgehoben ist. In dieser Skizze ist auch ein zweites Crossing-over ($c = 2$) der Mutanten M_2 und M_4 in der Komponente $i_{c=2}$ dargestellt. Crossing-over kann also mehrfach auftreten; es wird im Algorithmus sukzessiv nach gleichbleibenden Regeln durchgeführt. Die Crossing-Häufigkeit wird zufällig bestimmt, sie sollte aber im Vergleich zur Komponentenzahl gering sein, vgl. Abschn. 6.2.5. Eine extrem große Häufigkeit, die eine freie Kombinierbarkeit aller Komponenten der vier Mutanten bedeuten würde, hat viel zu große Sprünge im Optimierungsraum zur Folge; diese führen nur sehr selten zu besseren Mutanten und sind strategisch wenig sinnvoll. In umfangreichen Tests hat sich die Schädlichkeit großer Crossing-over Häufigkeiten erwiesen, denn es war stets eine zu rasche Konvergenz bei naheliegenden Zwischenoptima festzustellen.

Welche Veränderungen Mutation und Crossing-over als wesentliche Mechanismen der Parameterveränderung in den Positionen auf der Optimierungsebene bewirken, wird anhand der Skizze in Bild 6 dargestellt, das einem Höhenlinienbild einer zweidimensionalen Optimierungsebene entspricht. Für eine Paarung sind die aus den vier Elternpositionen E_{11} und E_{12} sowie E_{21} und E_{22} mit gleicher Mutationswahrscheinlichkeit entstandenen Mutanten M_1 bis M_4 eingezeichnet, vgl. ○ . Die Wirkung von Crossing-over ist am Beispiel der Mutanten M_2 und M_3 dargestellt;

deren neue Positionen sind mit x symbolisiert. Daraus erkennt man, daß Crossing-over also bedeutend größere Veränderungen auf der Optimierungsebene zur Folge haben kann als einfache Mutationen.

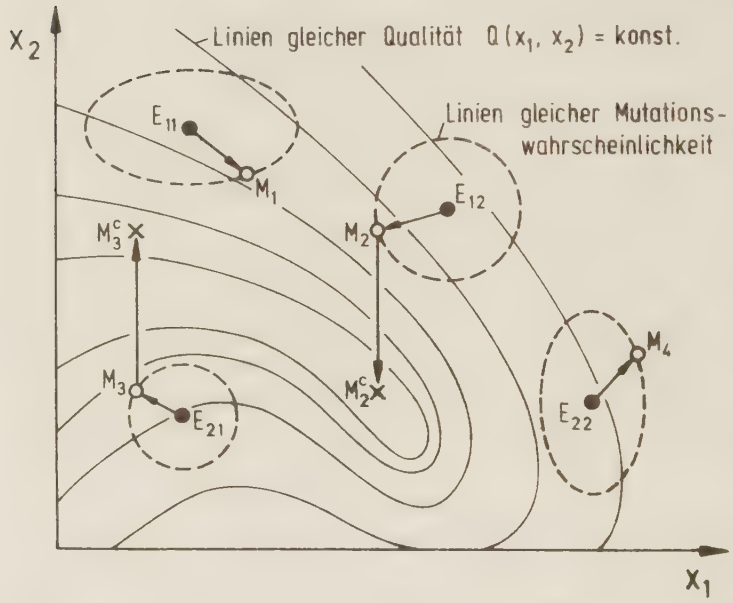

Bild 6: Skizze einer Optimierungssituation: Veränderung der Optimierungspositionen infolge Mutation und Crossing-over;
● Eltern E_{11}, E_{12}, E_{21}, E_{22}; ○ Mutanten M_1, M_2, M_3, M_4;
× Mutanten M_2^c und M_3^c nach einem Crossing-over von M_2 und M_3

Nach dem Crossing-over liegen die endgültigen Mutantenvektoren vor. Für jeden Mutanten erfolgt nun die Überprüfung auf Erfüllung der eventuell vorhandenen Nebenbedingungen und die Bestimmung der *Qualität* durch Auswerten der Zielfunktion, vgl. Feld ⑦ in Bild 5.

Anschließend werden die vier Mutanten der *Selektion* unterworfen: Beginnend mit dem besten Mutanten werden nacheinander alle der nach Prüfung der Nebenbedingung zulässigen Mutanten folgendermaßen untersucht:

Vergleich des Mutanten mit dem jeweils schlechtesten Parametervektor der (g + 1).Generation. Ist der Mutant besser, wird er an dessen Stelle in die (g + 1).Generation aufgenommen. Für den Fall, daß die (g + 1).Generation noch nicht bis zur Populationsstärke N aufgefüllt ist, werden alle zulässigen Mutanten übernommen.

Die Mutanten werden also einzeln in die neue Generation übertragen und nicht in einer festen zufälligen Zuordnung jeweils zweier Mutanten verschiedener Eltern. Diese einer Eibefruchtung entsprechende Kombination zweier Mutanten zu einem neuen diploiden Individuum findet erst mit der Wahl der Eltern in der nächsten Generation statt.

Dieses Grundprinzip der Selektion wird um ein wesentliches Element erweitert. Es soll zur Vermeidung von möglichen Fehlentwicklungen im Optimierungsprozeß dienen, die den Evolutionsfaktoren Drift und Inzucht sehr ähnlich sind. Besitzen beispielsweise sehr wenige Parametervektoren der g.Generation eine gegenüber allen anderen besonders herausragende Qualität, tritt häufig der Fall ein, daß nach der Entwicklung der (g + 1).Generation diese ausschließlich aus Nachkommen nur sehr weniger Parametervektoren der Elterngeneration besteht. Auf Grund dieser gemeinsamen Vorfahren findet in der nächsten Generation bei allen Paarungen Inzucht statt. Aus der Sicht der Optimierung bedeutet dies, daß der überwiegende Teil der unterschiedlichen Positionen der g.Generation in der (g + 1).Generation allein zugunsten der momentan sehr guten, aber wenig unterschiedlichen Positionen aufgegeben worden ist. Die somit erfolgte Konzentration der Optimumsuche auf bestimmte Bereiche ist in jedem Fall von Nachteil, zumal nicht von vornherein klar ist, daß dort das gesuchte Optimum liegen muß. Aus diesen Gründen wird bei der Selektion der Austausch des schlechtesten Individuums der (g + 1). Generation durch den besseren Mutanten nur dann vorgenommen, wenn dadurch nicht die beteiligten Eltern über eine vorgegebene Häufigkeit hinaus als Eltern in der Nachkommengeneration (g + 1) vertreten sind, vgl. auch Abschn. 6.2.4 und 6.2.5.

Nach der Selektion der Mutanten beginnt mit der Wahl eines neuen Elternpaares, vgl. Feld ④ in Bild 5, ein neuer Mutationszyklus. Der Aufbau der Nachkommengeneration (g + 1) wird abgeschlossen, wenn eine

vorgegebene Zahl von Paarungen erreicht ist, vgl. Feld ⑨. Für die weitere Generationenfolge der zu optimierenden Population sind die in den Feldern ⑩ bis ⑮ in Bild 5 dargestellten Mechanismen maßgebend.

Zunächst findet eine Überprüfung der Populationsentwicklung statt, Feld ⑩. Dies geschieht wie bei der Selektion zur Vermeidung von Fehlentwicklungen im Optimierungsablauf. Bei der Selektion kann durch entsprechende Parameterwahl, vgl. Abschn. 6.2.5, zugelassen werden, daß einzelne Eltern verstärkt durch Nachkommen in der (g + 1).Generation vertreten sind; dadurch kann eine schnellere Fortschrittsgeschwindigkeit in der Optimierung erreicht werden. Um bei dem hiermit verbundenen erhöhten Risiko einer vorzeitigen Konvergenz eine zuverlässige Optimierung zu erreichen, ist an dieser Stelle im Optimierungsablauf die Möglichkeit einer *Populationsverzweigung* gegeben. Dazu wird geprüft, wieviele Parametervektoren der Elterngeneration durch Nachkommen in der (g + 1).Generation in welchem Maße vertreten sind. Ist die Zahl der überwiegend vertretenen Elternvektoren sehr gering, wird die Elterngeneration g mit Ausnahme dieser Parametervektoren gespeichert. Sie stellt nun die erste Generation einer abgezweigten Population P dar, in der alle Positionen auf der Optimierungsebene enthalten sind, die in der derzeitigen Nachkommengeneration (g + 1) der aktuellen Population P nicht mehr enthalten sind. Diese Population wird später näher betrachtet.

Als Endpunkt im Generationszyklus folgt die *Konvergenz*abfrage, Feld ⑫ in Bild 5. Eine Population enthält entsprechend ihren unterschiedlichen Parametervektoren verschiedene Positionen auf der Optimierungsebene, denen jeweils eine bestimmte Qualität und eine der Topologie der Ebene entsprechende Aussicht auf Positionsverbesserung zugeordnet ist. In der Generationsfolge verändern sich Parametervektoren und Positionen; da in der Nachkommengeneration nur die besten Mutanten der Elterngeneration überleben, verändern sich unter diesem Optimierungsdruck Parametervektoren und Positionen im Mittel in Richtung auf das Optimum. Ist dieses Optimum erreicht, sind alle Parametervektoren zwangsläufig gleich, enthalten also genau die gleichen Komponenten. Dementsprechend kommen als Konvergenzkriterien in Frage:

- das *parameterbezogene Konvergenzkriterium*:
  die Optimierung der Population ist beendet, wenn alle N Para-

metervektoren der Nachkommengeneration $(g + 1)$ übereinstimmen; ist x_b der Parametervektor mit der besten Qualität und x_s mit der schlechtesten, gilt im Fall von Konvergenz:

$$(x_{b,i} - x_{s,i})/(\frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} x_{n,i}) < \varepsilon \quad \text{für alle} \quad i = 1(1)I \qquad (6.14)$$

ε ist dabei die Rechengenauigkeit, definiert durch die Bedingung $1 + \varepsilon = 1$.

- das *qualitätsbezogene Konvergenzkriterium:*
ist Q_b die beste Qualität und Q_s die schlechteste Qualität der Nachkommengeneration $(g + 1)$, ist Konvergenz erreicht, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$(Q_b - Q_s)/(\frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} Q_n) < \varepsilon \quad . \qquad (6.15)$$

Auf Grund des geringeren Rechenaufwandes wird die qualitätsbezogene Konvergenzabfrage verwendet. Ist keine Konvergenz erreicht, wird die Elterngeneration g durch die Nachkommengeneration $(g + 1)$ ersetzt, vgl. Feld (13) in Bild 5, und ein neuer Generationszyklus mit den Feldern (2) bis (12) zum Aufbau einer weiteren Nachkommengeneration $(g + 1)$ begonnen.

Nach der Konvergenz der Population wird die Optimierung nur dann beendet, wenn keine gespeicherte Population - aus Populationsverzweigungen, vgl. Feld (11) - vorliegt, wenn also $a = v$ ist, vgl. Feld (16) . Befinden sich noch Populationen im Speicher $(a < v)$, wird die Population P_{a+1} als neue aktuelle Population P im Sinne einer Nachkommengeneration $(g + 1)$ aus dem Speicher geholt, vgl. Feld (15) . Die Optimierung dieser noch nicht konvergierten Population wird nun in gleicher Weise fortgeführt wie es für Nachkommengenerationen einer Population nach nicht erfüllter Konvergenzabfrage der Fall ist, vgl. Feld (13) sowie Felder (2) bis (14) . Wenn alle v verzweigten Populationen P_v in gleicher Weise wieder aufgenommen und bis zur Konvergenz optimiert worden sind, also $a = v$ ist, endet das Optimierungsverfahren.

Wie in Bild 5, rechts unten, am Beispiel einer möglichen Populationsfolge zu sehen ist, kann durch den Mechanismus der Populationsverzwei-

gung gleichsam ein Baum von Populationen optimiert werden. Nachdem beispielsweise die erste Population konvergiert ist, gekennzeichnet durch die entsprechende Feldnummer (14) am Ende der Populationslinie P_1, wird die aus der Population P_1 mit $v = 2$ gespeicherte Population P_2 aufgenommen und optimiert. Anschließend werden die aus P_1 stammende Population P_3 und danach die aus P_2 abgezweigte Population P_4 ebenfalls aufgenommen und optimiert. Da in jeder verzweigten Population nur solche Positionen auf der Optimierungsebene weiter verfolgt werden, die in der jeweiligen Ursprungspopulation wegen der momentanen Dominanz weniger Elternvektoren (-Positionen) aufgegeben worden sind, findet eine sehr breit angelegte Optimierung statt. Die Wahrscheinlichkeit, eine möglichst hohe Qualität oder das globale Optimum zu erreichen, wird erheblich gesteigert - allerdings um den Preis zusätzlicher Rechenleistung.

6.2.2. Steuerung der Mutation - Schrittweitenoptimierung

Grundlegendes Element der evolutionären Optimierung der Parametervektoren $\hat{x}$ ist die zufällige ungerichtete Mutation der Vektorkomponenten x_i, $i = 1(1)I$, vgl. Gl.(6.13). Damit kleine Veränderungen der Komponenten - der Evolution entsprechend - mit höherer Wahrscheinlichkeit stattfinden als große Mutationen, wurde für die Länge dieser Zufallsschritte die Wahrscheinlichkeitsdichte einer $(0,\sigma_i)$ Normalverteilung gewählt. Jeder Komponente ist also eine durch die Standardabweichung σ_i festgelegte Streuung zufälliger Mutationsschritte zugeordnet. Die Standardabweichung σ_i kann als ein Maß für die Länge der tatsächlich erfolgten Zufallsschritte gelten und insofern auch als Schrittweite bezeichnet werden.

Ein effektiver Optimierungsalgorithmus benötigt Schrittweiten, die dem Optimierungsgeschehen laufend angepaßt werden. Schrittweiten, die der Topologie der Optimierungsebene in der Umgebung des jeweiligen Standortes nicht gerecht werden, können eine erfolgreiche Optimierung entscheidend behindern. Jedem Parametervektor einer Population wird daher ein Vektor spezifischer Schrittweiten zugeordnet. Damit auch Veränderungen in den Schrittweiten möglich sind und stets eine möglichst gute Anpassung an die Gegebenheiten der Optimierung erfolgt, wird der Schrittweitenvektor parallel zum Parametervektor ebenfalls einem Muta-

tions- und Selektionsprozeß unterworfen.

Dem Charakter der Standardabweichungen σ_i als multiplikative Größe der (0,1) - Standardnormalverteilung entsprechend, erfolgt die Mutation des Schrittweitenvektors multiplikativ, so daß für einen Mutanten σ_m des Elternvektors σ_e gilt:

$$\sigma_{m,i} = \sigma_{e,i} \cdot ZF_i \quad , \qquad i = 1(1)I \quad . \tag{6.16}$$

Damit kleine Änderungen höchste Wahrscheinlichkeit besitzen, und Zufallsfaktoren $ZF_i > 1$ ebenso häufig sind wie ihre reziproken Werte, muß der Zufallsfaktor ZF die Wahrscheinlichkeitsdichte einer logarithmischen Normalverteilung besitzen, vgl. Schwefel [70] . Daher gilt:

$$ZF_i = e^{ZN_i(0,\sigma_S)} \quad , \tag{6.17}$$

wobei $ZN_i(0,\sigma_S)$ Zufallszahlen einer für alle Komponenten $i = 1(1)I$ gleichen $(0,\sigma_S)$ - Normalverteilung sind, deren Streuung σ_S noch diskutiert wird. Die Mutationen im Schrittweitenvektor erfolgen für alle Komponenten unabhängig voneinander, so daß sich die Streuungen der einzelnen Komponenten auch unabhängig voneinander entwickeln können.

Die gesamte Mutation umfaßt somit folgende Schritte:

1. Mutation des Schrittweitenvektors nach den Gln.(6.16) und (6.17)
2. Mutation des Parametervektors nach Gl.(6.13) unter Verwendung des Mutanten des Schrittweitenvektors aus 1.

In den gesamten übrigen Teilen des Algorithmus werden die Schrittweitenvektoren in gleicher Weise behandelt wie die jeweiligen Parametervektoren, zu denen sie gehören - auch beim Crossing-over und bei Populationsverzweigungen.

Die Anpassung beziehungsweise Optimierung der Schrittweiten wird durch eine indirekt stattfindende Selektion erreicht. Die Qualität eines Mutanten hängt allein von seinem Parametervektor ab. Dieser aber enthält neben den Elternparametern auch die durch die Schrittweiten bestimmten Änderungen. Mit der Selektion der Mutanten erfolgt also auch

mittelbar eine Selektion der Schrittweiten, so daß letztlich nur die geeignetsten Schrittweiten überleben.

Eine Schrittweitenanpassung steigert vor allem die Effektivität der Optimierung, verstärkt aber auch das Risiko, bei lokalen Optima hängen zu bleiben. Um dieses Risiko zu verringern, werden in einer Population eine ganze Reihe von Optimierungspositionen gleichzeitig behandelt. Wenn jedoch die Optimierungspositionen bereits näher beeinander liegen und die Schrittweiten geringer geworden sind, sind entschiedene Positionswechsel kaum mehr möglich, denn die Mutationsschritte erreichen in der Regel nicht mehr die erforderliche Länge. Im Hinblick auf globale Konvergenzsicherheit wurden weniger scharfe Adaptionen der Schrittweiten untersucht; dabei ergaben sich jedoch stets wesentlich ungünstigere Optimierungsverläufe. Auch die Verlagerung des Mittelwertes der in Gl.(6.17) verwendeten Normalverteilung zu positiven Werten, wodurch Schrittweitenvergrößerungen wahrscheinlicher waren als entsprechende Schrittweitenverkleinerungen, brachten nur vereinzelt Vorteile. Für die günstigste Wahl der Streuung σ_s in Gl.(6.17) ergibt sich aus umfangreichen Untersuchungen folgende Empfehlung:

$$\sigma_s = I^{-1/2 \text{ bis } -1/4} \quad , \quad I = \text{Zahl der Parameter.} \qquad (6.18)$$

Für Parameterzahlen kleiner als 100 kann vereinfachend gesagt werden, daß die Streuung σ_s zwischen 0,1 und 0,5 liegen sollte. Bei beiden Empfehlungen sollten bei kleinen Parameterzahlen die größeren Werte, bei großen Parameterzahlen die kleineren Werte gewählt werden. Dabei haben sich jedoch die günstigsten Werte als sehr problemabhängig erwiesen. Zu große σ_s - Werte ergeben in der Regel eine sehr scharfe Adaption der Schrittweiten, was im allgemeinen zu einer sehr frühzeitigen Abnahme der Schrittweiten führt. Dadurch steigt die Gefahr vorzeitiger Konvergenz. Zu kleine σ_s - Werte bewirken eine weniger schnelle Schrittweitenänderung; darunter kann aber die Konvergenzgeschwindigkeit leiden.

Ein besonderes Problem ist die Bestimmung der Startschrittweiten für die Generation $g = 1$. Hierfür wurde das folgende Vorgehen gewählt: Zunächst werden alle Komponenten eines jeden Schrittweitenvektors, ebenso wie für die Parametervektoren, zufällig gewählt - und zwar entsprechend einer Normalverteilung, deren Mittelwert im Zentrum des zulässigen

Wertebereiches liegt und deren Varianz so bemessen wird, daß alle Zufallswerte innerhalb dieses Bereiches liegen. Danach erfolgt für jeden Schrittweitenvektor die Einstellung der für den jeweils zugeordneten Parametervektor günstigsten Schrittweiten. Dazu werden die anfangs sicherlich zu großen Schrittweiten zunächst um den Faktor F_s^{-10} verkleinert und anschließend stufenweise um den Faktor F_s, vgl. Abschn. 6.2.5 vergrößert; auf jeder Stufe wird dabei unter Verwendung des jeweils aktuellen Schrittweitenvektors der zugehörige Parametervektor analog zur Genmutation, vgl. Gl.(6.13), verändert und seine Qualität bestimmt. Aus den auf den verschiedenen Stufen entstandenen Parameter- und Schrittweitenvektoren wird derjenige Parametervektor mit der besten Qualität sowie der Schrittweitenvektor, mit dem er entstanden ist, ausgewählt. Beide Vektoren werden an die Stelle ihrer ursprünglichen, rein zufällig bestimmten Vektoren in die erste Generation eingesetzt. Für eine vorsichtige Abstufung der Schrittweiten sollte der Faktor F_s etwa zu 1,2 gewählt werden.

6.2.3. Optimierung der Komponentenzahl der Parametervektoren

Bei der Optimierung funktionaler Ansätze ist es von Interesse, auch die Anzahl der Terme zu optimieren. Entsprechend wurde im Optimierungsalgorithmus die Möglichkeit geschaffen, auch die Anzahl der Komponenten der Parametervektoren in die Optimierung einzubeziehen.

Veränderungen in der Zahl der Komponenten sollten allerdings selten und nur in geringem Umfang geschehen. Bei wechselnden Parameterzahlen findet nämlich die Optimierung in wechselnden Unterräumen statt. Dabei ist eine zielstrebige Optimierung unmöglich, wenn die Optimierung in einzelnen Räumen ständig abgebrochen und in anderen fortgesetzt wird, denn die jeweiligen Gegebenheiten sind nicht übertragbar. Aus diesen Gründen wurde im Algorithmus eine Variation der Parameterzahlen sehr beschränkt. Sie kann allein beim Austausch von Komponenten zwischen Parametervektoren, dem Crossing-over, stattfinden. Wie das Schema dieser Crossing-over Variante in Bild 7 zeigt, beginnt der Komponentenaustausch nicht mehr mit einem für beide beteiligten Vektoren gleichen Index. Vielmehr werden nun die Komponenten ihrem Inhalt entsprechend ausgetauscht. Nachdem im ersten Mutanten wiederum zufällig die Komponente bestimmt wird, bei der der Austausch beginnen soll, wird nun zum Wert dieser Komponente im zweiten beteiligten Mutanten die Komponente

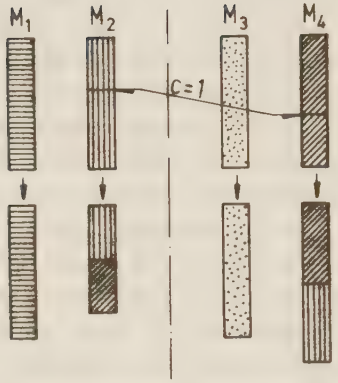

Bild 7: Änderung der Länge der Parametervektoren durch Crossing-over. Die Balken symbolisieren die Parametervektoren der Mutanten, ihre Länge ist proportional zur jeweiligen Komponentenzahl.

gesucht, die den geringsten Index besitzt und deren Wert gerade größer ist. Dabei sind alle Mutantenvektoren nach steigenden Parameterwerten sortiert. Mit den gewählten Mechanismen ist die Entstehung unterschiedlicher Parameterzahlen nur durch Austausch von Komponentenbereichen unterschiedlicher Länge aber vergleichbaren Inhalts zwischen verschiedenen Parametervektoren möglich. Damit ist sichergestellt, daß sich trotz der Änderung der Parameterzahlen für die Optimierungssituation der jeweiligen Parametervektoren nur sehr beschränkte Änderungen ergeben.

Die Optimierung benötigt nun einen neuen Qualitätsmaßstab, der neben der Zielfunktion nach Gl.(6.10) auch die Zahl der Parameter I berücksichtigt. Er läßt sich für solche Probleme angeben, bei denen die Zielfunktion eine aus der Fehlerquadratsumme einer Anpassung, vgl. z.B. Gl.(6.7), berechneten Varianz entspricht. In solchen Fällen lassen sich Parametervektoren unterschiedlicher Länge an Hand des statistischen Tests auf Homogenität zweier Varianzen vergleichen. Die Prüfgröße lautet dazu

$$\hat{F}_{\nu_1,\nu_2} = \frac{s_1^2}{s_2^2}, \qquad s_1 > s_2 \tag{6.19}$$

mit s_1^2 = Varianz der Funktion mit Parametervektor 1 ,

s_2^2 = Varianz der Funktion mit Parametervektor 2 ,

M_M = Zahl der Meßwerte,

I_1 = Zahl der Parameter im Vektor 1 ,

I_2 = Zahl der Parameter im Vektor 2 ,

ν_1 = Freiheitsgrad $\nu_1 = M_M - I_1$,

ν_2 = Freiheitsgrad $\nu_2 = M_M - I_2$.

Diese Größe folgt der F-Verteilung, vgl. Sachs [19] . Erreicht oder überschreitet der errechnete Wert bei der geforderten statistischen Sicherheit den für die Freiheitsgrade ν_1 und ν_2 gültigen Wert der F-Verteilung, gelten die Varianzen s_1 und s_2 als signifikant verschieden. In diesem Fall wird der Parametervektor 2 bevorzugt; bei Homogenität der Varianzen wird dem Parametervektor eine höhere Qualität zugeordnet, der die geringere Komponentenzahl besitzt. Da bei den in Betracht kommenden Optimierungsproblemen die Parameterzahlen vernachlässigbar klein gegenüber den Meßwertzahlen sind, können die Freiheitsgrade ν_1 und ν_2 als nahezu unabhängig von der Parameterzahl gelten, so daß der kritische F-Wert für eine einmal gewählte statistische Sicherheit für die gesamte Optimierung konstant ist.

Die Einbeziehung der Zahl der Parameter in die Optimierung läßt bei großen Parameterzahlen ($I \gtrsim 10$) zuverlässige Optimierungen kaum noch zu. Das liegt daran, daß die Problematik der Optimierung in Unterräumen mit steigender Parameterzahl verschärft wird, weil die Zahl der möglichen Unterräume immer größer und ihre Struktur immer unterschiedlicher wird. In diesen Fällen folgt die endgültige Anzahl der Terme als ein fast zufälliges Ergebnis, das in wesentlichen von den Verweilzeiten der Optimierung in verschiedenen Unterräumen beeinflußt wird. Aus diesen Gründen wurden in der Regel alle Optimierungen mit vorgegebener konstanter Anzahl von Parametern durchgeführt. Nur bei Problemen mit wenigen Parametern ($I \lesssim 10$) ist zu empfehlen, die Parameteranzahl in die Optimierung einzubeziehen.

6.2.4. Wesentliche Elemente zur Wahrung der Konvergenzsicherheit

Bei der Optimierung besteht einerseits das Bestreben nach einer hohen Konvergenzrate und andererseits der Wunsch nach möglichst globaler Konvergenz. Hierbei handelt es sich um widersprüchliche Ziele. Einen Kompromiß auf einem für beide Teilaspekte möglichst hohem Niveau zu erreichen, ist wesentliche Voraussetzung für eine gute Optimierungsstrategie. Mit

dem Ziel einer hohen Konvergenzrate wurde die Schrittweitenoptimierung eingeführt. Jene Mechanismen des Algorithmus, mit denen zugleich ein möglichst zuverlässiges Konvergenzverhalten erreicht werden soll, werden im folgenden kurz erläutert.

a) Trennung von Eltern und Nachkommen

Die Parametervektoren, welche als Eltern dienen, sind in der Elterngeneration g zusammengefaßt, alle Nachkommen, soweit sie selektiert worden sind, in der Nachkommengeneration (g + 1). Erst nach Abschluß der Nachkommengeneration übernimmt diese die Funktion einer neuen Elterngeneration. Hierdurch wird für jeden Parametervektor einer Generation die begrenzte Lebensdauer simuliert. Besonders wichtig für den gesamten Optimierungsablauf ist die Tatsache, daß auch Verschlechterungen in der Qualität von Generation zu Generation möglich sind, denn die Optimierungspositionen der Nachkommen werden niemals an denen der Eltern gemessen, sondern nur untereinander verglichen. Damit ist grundsätzlich die Möglichkeit gegeben, Zwischenoptima überwinden zu können.

b) Optimierung einer Population

Da in einer Population simultan eine ganze Reihe von Parametervektoren optimiert wird, liegen ständig Informationen über entsprechend viele Positionen der Optimierungsebene vor. Besonders im Anfangsstadium der Optimierung - wenn die einzelnen Optimierungspositionen in der Regel noch sehr unterschiedlich sind - können lokale Optima leicht überwunden werden.

c) Überwindung zeitweilig dominanter Optimierungspositionen

Die Vorteile einer Optimierung in Populationen schwindet, wenn in einer Population infolge momentan überragender Qualität einzelne Parametervektoren dominieren. In diesen Fällen enthält nämlich die Nachkommengeneration fast ausschließlich Mutanten der sehr guten Elternvektoren; fast alle übrigen Optimierungspositionen sind dagegen nicht mehr vertreten. Der Algorithmus enthält zwei alternative Mechanismen, um diese Fehlentwicklungen zu unterbinden oder in zweckdienlicher Weise zu beeinflussen:

1. Mechanismus: Verhinderung der Dominanz von Elternvektoren durch Beschränkung der Zahl ihrer in der nächsten Generation (g + 1) vertretenen Nachkommen. Dieser Mechanismus greift im Rahmen der Selektion der Mutanten, vgl. Abschn. 6.2.1. Er bewirkt eine geringere Konvergenzrate und eine Erhöhung der Generationenzahl, die zur Konvergenz nötig ist. Dafür wird jedoch eine beachtliche Steigerung der Konvergenzsicherheit gewährleistet. Dieses Vorgehen hat sich für die Optimierung längerer Parametervektoren besonders bewährt. Durch Wahl eines entsprechenden Strategieparameters, vgl. Abschn. 6.2.5, kann dieser Mechanismus aktiviert werden; in diesem Fall greift in der Regel der nächste Mechanismus nicht.

2. Mechanismus: Verzweigung der aktuellen Population. Mit Ausnahme der extrem dominierenden Parametervektoren wird die Elterngeneration als Ausgangsgeneration einer verzweigten Population gespeichert. Diese wird nach der Konvergenz der aktuellen Population ebenfalls optimiert. Dadurch werden momentan ungünstige Optimierungspositionen weiter verfolgt, die möglicherweise nur auf Grund ungünstiger Konstellation von Optimierungspositionen verloren gegangen wären. In diesen Fällen ist eine höhere Konvergenzrate möglich. Dem dabei bestehenden erhöhten Risiko vorzeitiger Konvergenz steht mit der Populationsverzweigung die Möglichkeit gegenüber, ungenutzte Optimierungspositionen wieder aufnehmen zu können. Nachteilig ist der rasch zunehmende Rechenaufwand. Dieser Mechanismus hat sich besonders bei geringen Parameterzahlen $I < 15$ bewährt - dort auch in Verbindung mit der Optimierung der Parameterzahl.

d) Zufällige Startwerte

Der Optimierungsvorgang beginnt mit zufällig durch den Algorithmus gewählten Startwerten. Es besteht daher die Möglichkeit, Optimierungen mit anderen Zufallswerten beginnend wiederholen zu können. Somit lassen sich Kontrollen der Konvergenz durchführen, ohne dazu Strategieparameter verändern zu müssen, wie es zum Beispiel bei der Regressionsanalyse erforderlich ist.

6.2.5. Wahl der Strategieparameter

Über die sinnvolle Wahl der wichtigsten Strategieparameter informiert die nachfolgende Tabelle 13. Für die Wahl bisher noch nicht behandelter Strategieparameter ergeben sich folgende Aspekte:

Tabelle 13: Zur Wahl der wichtigsten Strategieparameter

Strategieparameter		Wertebereich
Populationsstärke	N	$10 \lesssim N \lesssim 20$
Zahl der Paarungen	M	$4\,N \lesssim M \lesssim 10\,N$
Varianz zur Mutation der Schrittweiten	σ_S	$\sigma_S \sim I^{-\frac{1}{2}\text{ bis }-\frac{1}{4}}$ vgl.Abschn.6.2.2
Faktor zur Schrittweiteneinstellung	F_S	$F_S \approx 1{,}1$ bis $1{,}4$ vgl.Abschn.6.2.2
Faktor zur Bestimmung der Crossing-Häufigkeit	F_C	$0{,}1 \lesssim F_C \lesssim 0{,}3(0{,}5)$
Zulässige Zahl von Nachkommen pro Elter	Z_E	$8 \lesssim Z_E < 4\,N$
Zur Steuerung der Populationsverzweigung:		
Faktor für die Bestimmung zuverlässiger Nachkommenzahlen	F_{PV}	$F_{PV} \approx 2$
Zahl der überprüften Eltern	J_{PV}	$J_{PV} \lesssim \frac{N}{5}$
maximale Zahl verzweigter Populationen	V_{PV}	je nach Wunsch

Populationsstärke N :

Über die jeweils zweckmäßigsten Populationsstärken lassen sich aus theoretischen Überlegungen keinerlei Angaben machen. Maßgebend sind sicher die Zahl der zu optimierenden Parameter sowie die Komplexität der Optimierungs-

ebene. Aus den Erfahrungen bei der Optimierung funktionaler Ansätze folgt, daß selbst bei Parameterzahlen bis $I \approx 80$ Populationen mit $N = 20$ Parametervektoren sinnvoll sind. Bei Parameterzahlen $I \lesssim 15$ kann die Populationsstärke bis auf ca. $N = 10$ Parametervektoren reduziert werden.

Zahl der Paarungen M :

Auch hier läßt sich kein theoretisch begründeter Wert angeben. Eingehende Untersuchungen haben ergeben, daß die Zahl der Paarungen proportional zur Populationsstärke gewählt werden sollte - und zwar so, daß die Zahl der Paarungen in einem Generationsprozeß dem 4 bis 10fachen der Populationsstärke entspricht. Hohe Paarungszahlen bedeuten in jedem Fall eine starke Zunahme des Rechenaufwandes; M sollte daher innerhalb des angegebenen Vorrats möglichst niedrig gewählt werden. Erst für Parameterzahlen $I \gtrsim 15$ waren bei der Optimierung funktionaler Ansätze Paarungszahlen $M \geq 6 \cdot N$ sinnvoll. Eine zu niedrige Wahl der Paarungszahl M ist in der Regel aus dem Optimierungsablauf zu erkennen. In diesem Fall gehen nämlich in den aufeinanderfolgenden Generationen immer wieder bereits gefundene gute Optimierungspositionen verloren. Dies liegt daran, daß auf Grund der geringen Paarungszahl die Zahl der Mutationen pro Elternvektor gegenüber der Wahrscheinlichkeit, daß auch gute Mutanten auftreten, zu gering ist.

Faktor F_C zur Bestimmung der Crossing-Häufigkeit:

Die Häufigkeit des Crossing-over I_C in einem Mutantensatz sollte klein gegenüber der Komponentenzahl I der Parametervektoren sein, vgl. Abschn. 6.2.1. Sie sollte ferner ihrem Charakter entsprechend eine Zufallsvariable sein. Daher wurde eine Berechnungsvorschrift gewählt, nach der die Crossing-Häufigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte einer (μ_C, σ_C)-Normalverteilung folgt; die Vorschrift lautet

$$I_C = ZN(\mu_C, \sigma_C) \quad . \tag{6.20}$$

Mittelwert μ_C und Streuung σ_C werden folgendermaßen aus den Komponentenzahlen der beteiligten Parametervektoren bestimmt. Stellt die Hälfte der Summe aller Komponenten der beim Crossing-over vorliegenden vier Mutanten die Zahl der überhaupt möglichen Crossing-Punkte $I_{C,ges}$ dar, so gilt:

$$\mu_C = I_{C,ges} \cdot F_C \qquad (6.21)$$

$$\sigma_C = 0{,}304 \cdot \text{MIN}\{\mu_C,\ I_{C,ges} - \mu_C\} \ . \qquad (6.22)$$

Mit dem zu wählenden Faktor F_C wird der Mittelwert μ_C der Crossing-Häufigkeit als Bruchteil aller möglichen Crossing-Punkte ermittelt. Als besonders günstig haben sich F_C-Werte erwiesen, die zwischen ca. 0,1 und 0,3 liegen. Nur bei geringen Parameterzahlen ($I \lesssim 10$) können Werte bis zu 0,5 nützlich sein. Mit der nach den Gln.(6.21) und (6.22) erfolgten Wahl von μ_C und σ_C sind sehr unterschiedliche Crossing-Häufigkeiten möglich.

Zulässige Zahl der Nachkommen pro Elter:

Da infolge des Crossing-over ein Mutant aus bis zu vier verschiedenen Eltervektoren hervorgehen kann, wird vereinbart, daß die Zahl der Nachkommen gewichtet zu zählen ist. Dabei wird für jeden an einem Mutanten beteiligten Eltervektor die Nachkommenzahl z_j der folgenden Liste entsprechend erhöht.

Zahl der am Mutanten beteiligten Eltern:	1	2	3	4
Änderung des Nachkommenzählers:	4	3	2	1

Der Strategieparameter Z_E, mit dem die Zahl der Nachkommen eines Elters in der nächsten Generation begrenzt werden kann, muß der Gewichtung entsprechend gewählt werden. Zwei sehr unterschiedliche Gesichtspunkte bestimmen die Wahl, vgl. Abschn. 6.2.1 und 6.2.4:

- hohe Konvergenzsicherheit:
  Mit diesem Ziel sollte die Nachkommenzahl pro Elter nach folgender Regel begrenzt werden:

  $$8 \lesssim Z_E \lesssim 4 \cdot (N/4 \text{ bis } N/3) \ , \qquad (6.23)$$

  wobei N wieder die Populationsstärke angibt. Die Zahl der Nachkommen sollte allerdings nicht zu stark beschränkt werden ($Z_E \gtrsim 8$), denn bei zu starker Elimination auch guter Mutanten kann ein Optimierungsfortschritt völlig unterbunden werden.

- Möglichst schnelles Konvergieren:
  In diesem Fall sollte die Nachkommenzahl eines Elters nicht begrenzt

werden; daher gilt:

$$Z_E = 4\,N \quad . \tag{6.24}$$

Strategieparameter der Populationsverzweigung F_{PV} , J_{PV} und V_{PV} :

Aus der gerade in der Optimierung befindlichen Population soll dann eine weitere Population für eine spätere Optimierung entstehen, wenn die Generation $(g + 1)$ allein aus Nachkommen sehr weniger Parametervektoren der Elterngeneration g besteht, vgl. Abschn. 6.2.1 und 6.2.4. Jedem Parametervektor mit dem Index $j = 1\ (1)N$ der Elterngeneration g ist eine Variable z_j zugeordnet, die die gewichtete Zahl seiner in der Generation $(g + 1)$ enthaltenen Nachkommen wiedergibt. Die gewichtete Summe aller Nachkommen ist:

$$sz_{ges} = \sum_{j=1}^{N} z_j \quad . \tag{6.25}$$

Die Prüfung der Notwendigkeit einer Populationsverzweigung läßt sich auf die Betrachtung jener $k = 1\ (J)J_{PV}$ Parametervektoren der Generation g beschränken, die am stärksten in der Nachkommengeneration $(g + 1)$ vertreten sind. Eine Entscheidung erfolgt nach dem in Bild 8 gezeigten Ablaufschema. Es reicht aus, nur die J_{PV} am stärksten vertretenen Elternvektoren zu betrachten. Beginnend mit der höchsten Nachkommenzahl z_k werden dabei die Nachkommenzahlen der Elternvektoren in der Reihenfolge sinkender Werte summiert; dabei wird nach jeder Teilsumme geprüft, ob der Anteil der in die Summe einbezogenen Elternvektoren an der nächsten Generation $(g + 1)$ einen zulässigen Grenzwert überschreitet. Die kritische Prüfgröße

$$sz_{krit} = sz_{ges}\left(1 - \frac{1}{F_{PV}\,k}\right) \tag{6.26}$$

gibt den in Abhängigkeit von der Zahl k der gerade betrachteten Parametervektoren zulässigen Anteil an der Gesamtzahl sz_{ges} aller Nachkommen an. Wird dieser Wert überschritten, findet eine Populationsverzweigung statt. Dazu wird die gesamte Elterngeneration g mit Ausnahme der k zu stark in der Generation $(g + 1)$ vertretenen Parametervektoren gespeichert.

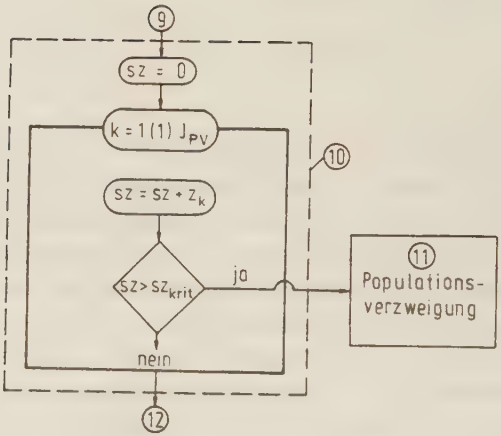

Bild 8: Ablaufschema der Entscheidung über die Notwendigkeit einer Populationsverzweigung. Die Nummern kennzeichnen die entsprechenden Felder des Gesamtschemas in Bild 5.

Die kritische Prüfgröße sz_{krit} kann wesentlich durch den zu wählenden Faktor F_{PV} beeinflußt werden. Welche zulässigen prozentualen Anteile an den Nachkommen in der Generation $(g + 1)$ die k am stärksten vertretenen Eltern haben dürfen, wird für einige beispielhafte F_{PV}-Werte in Tabelle 14 gezeigt. Wird F_{PV} zu klein gewählt $(F_{PV} < 2)$, treten schon bei geringer

Tabelle 14: Zulässiger prozentualer Anteil $sz_{krit}/sz_{ges} \cdot 100$ der am stärksten in der Nachkommengeneration vertretenen Eltern in Abhängigkeit vom Strategieparameter F_{PV}.

Zahl der betrachteten Parametervektoren	F_{PV}		
	1,5	2	2,5
1	33 %	50 %	60 %
2	67 %	75 %	80 %
3	78 %	83 %	87 %

Dominanz von Parametervektoren Populationsverzweigungen auf, z.B. $k = 1$, $F_{PV} = 1{,}5$: höchstens 33 % der Nachkommen in der Generation $(g + 1)$ dürfen von den am stärksten vertretenen Elternvektoren abstammen. Populationsver-

zweigungen sollten jedoch auf die extremsten Fälle von Dominanz einzelner Parametervektoren beschränkt bleiben; das entspricht dem Sinn dieses Mechanismus, vgl. Abschn. 6.2.4, und hält den Rechenaufwand in Grenzen. Die Zahl J_{PV} der in die obige Prüfung einbezogenen Elternvektoren, kann auf ca. 1/5 der Populationsstärke N begrenzt werden.

Will man nicht alle gespeicherten Populationen bis zur Konvergenz verfolgen, kann die Zahl der zu optimierenden Populationen durch entsprechende Wahl von V_{PV} begrenzt werden.

6.3. Einsatz der neuen Strategie für die Optimierung funktionaler Ansätze

6.3.1. Die Problemaufbereitung

Bei der Optimierung funktionaler Ansätze, wie sie in Abschn. 6.1 konzipiert worden ist, existiert für die zu optimierenden Parameter $\alpha_{k,i}^{(n)}$ der Gl.(6.1) ein fest vorgegebener Variablenbereich diskreter Parameterwerte. Sie werden durch die vor der Optimierung stattfindende Wahl der Terme des allgemeinen Ansatzes Gl.(6.5) bestimmt. Jeder dieser Terme hat die allgemeine Form

$$\zeta_j^{(m)} = \zeta_j^{(m)}(\alpha_{1,j}^{(m)}, x_1, \ldots, \alpha_{k,j}^{(m)}, x_k, \ldots, \alpha_{K,j}^{(m)}, x_K) \; . \qquad (6.27)$$

Der allgemeine funktionale Ansatz enthält also in

$m = 1(1)M$ verschiedenen Funktionsformen

$j = 1(1)J^{(m)}$ verschiedene Terme $\zeta_i^{(m)}$ mit jeweils

$k = 1(1)K$ unabhängigen physikalischen Variablen x_k und ebensovielen Parametern $\alpha_{k,j}^{(m)}$.

Durch die Wahl ihrer diskreten Parameterwerte $\alpha_{k,j}^{(m)}$ sind diese Terme eindeutig bestimmt und der Wertebereich für die zu optimierenden Parameter $\alpha_{k,i}^{(n)}$ der Gl.(6.1) vorgegeben. Diese Ausgangssituation der Optimierung funktionaler Ansätze wird in Bild 9 gezeigt, wo ein allgemeiner funktionaler Ansatz graphisch dargestellt ist.

In diesem Bild werden wie bei den folgenden Überlegungen der Einfachheit halber nur Probleme mit höchstens 2 unabhängigen physikalischen Variablen, $K = 2$, betrachtet. In der graphischen Darstellung des allgemeinen Ansatzes

$$\eta^{allg} = \sum_{m=1}^{M} \sum_{\lambda=1}^{\Lambda^{(m)}} \sum_{\nu=1}^{N^{(m)}} a^{(m)}_{\lambda,\nu} \cdot \zeta^{(m)} \left(\alpha^{(m)}_{1,\lambda}, x_1, \alpha^{(m)}_{2,\nu}, x_2 \right)$$

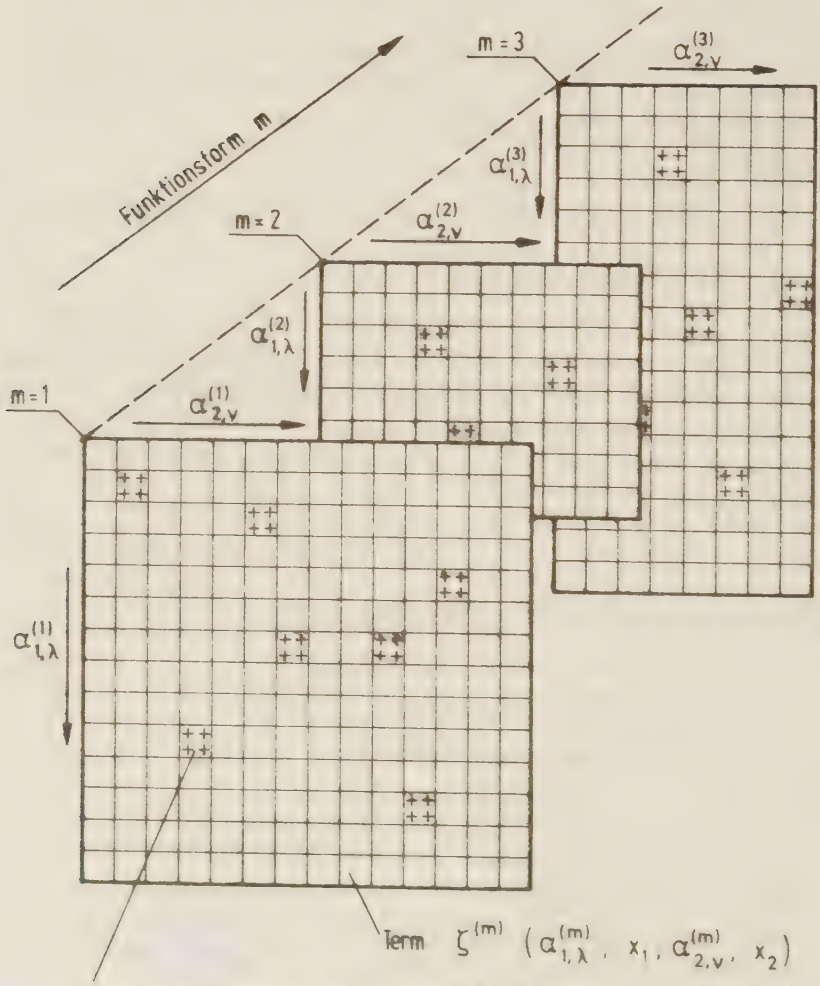

Bild 9: Grafische Darstellung eines allgemeinen funktionalen Ansatzes für Probleme mit 2 unabhängigen physikalischen Variablen x_1 und x_2

sind senkrecht zur Bildebene entsprechend den $m = 1(1)M$ möglichen verschiedenen Funktionsformen M verschiedene senkrechte Flächen angeordnet. Jede Fläche wird durch Koordinaten beschrieben, die jeweils den unabhängigen Variablen $x_{k=1}$ und $x_{k=2}$ zugeordnet sind und die zugehörigen Parameter $\alpha_{k=1}^{(m)}$ und $\alpha_{k=2}^{(m)}$ repräsentieren. Sie besitzen dem Parametercharakter gemäß eine diskrete Teilung mit $\lambda = 1(1)\Lambda^{(m)}$ bzw. $\nu = (1)N^{(m)}$ Elementen, so daß jede Ebene in entsprechende Flächenelemente aufgeteilt werden kann. Jedes Flächenelement einer Ebene entspricht einem Term $\zeta_j^{(m)}$, denn so, wie das Flächenelement durch ein $\alpha_{1,\lambda}^{(m)}, \alpha_{2,\nu}^{(m)}$-Parameterpaar eindeutig bestimmt ist, wird auch bei jeweils vorgegebener Funktionsform der Funktionsterm

$$\zeta_j^{(m)} = \zeta^{(m)}(\alpha_{1,\lambda}, x_1, \alpha_{2,\nu}^{(m)}, x_2) \qquad (6.28)$$

eindeutig festgelegt.

Ein allgemeiner funktionaler Ansatz, wie er in Bild 9 dargestellt ist, enthält also für jede Funktionsform eine ganze Reihe von Termen, die aus der systematischen Kombination jedes Parameters $\alpha_{1,\lambda}^{(m)}$, $\lambda = 1(1)\Lambda^{(m)}$ mit jedem der $\nu = 1(1)N^{(m)}$ Parameterwerte $\alpha_{2,\nu}^{(m)}$ entstehen. Für die Optimierung funktionaler Ansätze wurde stets ein derart aufgebauter allgemeiner Ansatz verwendet. Er stellt eine Spezialform des Ansatzes nach Gl.(6.8) dar und läßt sich durch die Beziehung

$$\eta^{allg} = \sum_{m=1}^{M} \sum_{\lambda=1}^{\Lambda^{(m)}} \sum_{\nu=1}^{N^{(m)}} a_{\lambda,\nu}^{(m)} \zeta^{(m)}(\alpha_{1,\lambda}^{(m)}, x_1, \alpha_{2,\nu}^{(m)}, x_2) \qquad (6.29)$$

darstellen. Ein aus dieser umfassenden Gleichung zu optimierender funktionaler Ansatz kann anders als in Gl.(6.1) auch durch folgende Beziehung gekennzeichnet werden:

$$\eta = \sum_{i=1}^{I} a_i \zeta^{(m_i)}(\alpha_{1,\lambda_i}^{(m_i)}, x_1, \alpha_{2,\nu_i}^{(m_i)}, x_2) \quad . \qquad (6.30)$$

Jeder der $i = 1(1)I$ Terme dieser Funktion ist ein bestimmtes Glied des allgemeinen Ansatzes, seine jeweiligen Indizes im allgemeinen Ansatz - m für die Funktionsform, λ sowie ν für die Parameter - sind mit dem jeweiligen Termindex i des aktuellen Ansatzes versehen. Als mögliche momentane Glieder eines solchen in der Optimierung befindlichen funktionalen Ansatzes können die in Bild 9 markierten Elemente angesehen werden.

Das vorliegende Optimierungsproblem erweist sich also als reine Parameteroptimierungsaufgabe mit diskreten und in ihrer Anzahl beschränkten Variablen: Nachdem die Funktionsformen der I Terme des zu optimierenden Ansatzes (6.30) vorgegeben sind, gilt es, für die Parameterwerte $\alpha_{1,\lambda_i}^{(m_i)}$ und $\alpha_{2,\nu_i}^{(m_i)}$ der Gl.(6.30) aus dem allgemeinen Ansatz (6.29) die Parameterwerte herauszufinden, die jene Terme bestimmen, welche zur Darstellung des betrachteten physikalischen Zusammenhanges im Sinne der Gl. (6.7) am besten geeignet sind.

Dabei kann eine methodisch sinnvolle Optimierung nur stattfinden, wenn der allgemeine Ansatz folgende Voraussetzungen erfüllt:

1. Für jede gewählte Funktionsform muß ein umfangreicher Satz von Termen bestimmt werden, wie es durch Gl.(6.29) definiert und durch die Ebenen in Bild 9 symbolisiert ist.

2. Die einzelnen Terme sollten nicht durch eine beliebige Wahl der Parameter bestimmt werden. Vielmehr sollten die diskreten Werte für die Parameter $\alpha_\kappa^{(m)}$ - in Bild 9 die Werte der Koordinatenteilungen - monotone (endliche) Folgen bilden. Beispielsweise können die Terme der Funktionsformen $\zeta^{(m)}$ in Gl.(6.29) durch Folgen äquidistanter Parameterwerte $\alpha_{1,\lambda}^{(m)}$ und $\alpha_{2,\nu}^{(m)}$ bestimmt sein, deren Glieder folgendem Bildungsgesetz gehorchen:

$$\alpha_{1,\lambda}^{(m)} = \alpha_{1,\min}^{(m)} + (\lambda - 1)\ \Delta\alpha_1^{(m)}$$
$$\alpha_{2,\nu}^{(m)} = \alpha_{2,\min}^{(m)} + (\nu - 1)\ \Delta\alpha_2^{(m)} \qquad (6.31)$$

Nur so ist gewährleistet, daß in der Optimierung die Änderungen in den Parameterwerten in allen Parameterpositionen unter gleichen Bedingungen stattfinden und die kleinsten möglichen Parameteränderungen überall vergleichbar und vorauszuberechnen sind.

Für die Parameterwahl hat sich in zahlreichen Optimierungsrechnungen gezeigt, daß bei jeden Optimierungsproblem schon nach einigen Testrechnungen jeder gewählten Funktionsform eine besonders günstige Parameterfolge zugeordnet werden kann, vgl. Abschn. 6.3.2 und Kapitel 7. Durch die Wahl der jeweils geeigneten Anfangswerte $\alpha_{\kappa,\min}$, Schrittweiten $\Delta\alpha_\kappa$ und Gliederzahlen der Parameterfolgen ist eine gezielte Begrenzung der Ter-

menanzahl des allgemeinen funktionalen Ansatzes möglich, ohne daß dadurch die Qualität des zu optimierenden Ansatzes von vornherein entscheidend eingeschränkt wird. So weisen die bei gleichen Funktionsformen aus sehr viel umfangreicheren Ansätzen optimierten Funktionen in der Regel keine signifikanten Qualitätsverbesserungen auf.

Das in dieser Weise aufbereitete Problem der Optimierung funktionaler Ansätze läßt sich nun mit Hilfe der evolutionären Optimierungsmethode zweckmäßig lösen. Als zu optimierende Parameter können

- entweder direkt die diskreten Parameterwerte $\alpha^{(m)_i}_{1,\lambda_i}$, $\alpha^{(m)_i}_{2,\nu_i}$

- oder nur deren Indizes λ_i und ν_i , unter Berücksichtigung von m_i

angesehen werden. Der Parametervektor $\hat{x}$ des Optimierungsverfahrens hat also folgenden Inhalt:

$$\hat{x} = \begin{cases} [\alpha^{m_1}_{1,\lambda_1}, \alpha^{m_1}_{2,\nu_1}, \alpha^{m_2}_{1,\lambda_2}, \alpha^{m_2}_{2,\nu_2}, \ldots]^T \\ \text{oder} \\ [\lambda_1, \nu_1, \lambda_2, \nu_2, \ldots]^T \end{cases} \qquad (6.32)$$

Dieser Parametervektor stellt beispielsweise die den markierten Elementen in Bild 9 entsprechenden Terme eines aktuellen Ansatzes dar. Während der Optimierung finden durch verschiedene Mechanismen (Mutation, Crossing-over) Änderungen in den Parameterkomponenten statt; sie werden in Bild 9 durch Veränderungen in den Koordinatenwerten und Übergänge zu neuen Elementen sichtbar. Für den zu optimierenden funktionalen Ansatz bedeutet dies einen Austausch bisher in der Gleichung befindlicher Terme gegen Terme aus dem allgemeinen Ansatz. Die Selektion sorgt dabei langfristig für die Bestimmung der günstigsten Konstellation von Termen im aktuellen funktionalen Ansatz.

Der speziellen Struktur des Parametervektors, vgl. Gl.(6.32), wird im Algorithmus der evolutionären Optimierungsmethode Rechnung getragen. Entsprechend der Zahl K der unabhängigen physikalischen Variablen x_k , $k = 1(1)K$, gehören jeweils K Parameter $\alpha^{(m)}_k$ zu einem Funktionsterm, sie folgen im Parametervektor, vgl. Gl.(6.32), unmittelbar aufeinander. Für die Optimierung erwies es sich als zweckmäßig, daß die Parameterkomponenten entsprechend ihrer Zugehörigkeit zu den unabhängigen physikali-

schen Variablen gesondert behandelt werden.

Ein besonderes Problem stellt bei der Ansatzoptimierung die Qualitätsbestimmung dar. Sie muß durch Anpassung des jeweils aktuellen funktionalen Ansatzes an die vorliegenden Meßwerte erfolgen, vgl. Gl.(6.7). Dies erfordert

1. Aufstellen des Normalgleichungssystems unter Verwendung aller Meßwerte
2. Lösen des Normalgleichungssystems.

Hierbei handelt es sich um sehr rechenintensive Vorgänge, vor allem bei einer großen Anzahl von Meßwerten. Da jedoch der jeweilige aktuelle funktionale Ansatz nur aus Termen des allgemeinen Ansatzes besteht, kann das jeweilige aktuelle Normalgleichungssystem aus den Elementen des Normalgleichungssystems zusammengestellt werden, das für den umfassenden funktionalen Ansatz schon vor Beginn der Optimierung aufgestellt werden kann. Mit dieser Maßnahme ist die Optimierung funktionaler Ansätze überhaupt erst durchführbar. Die Speicherung des Normalgleichungssystems erfordert bei mehr als einer unabhängigen physikalischen Variablen erheblichen Speicheraufwand; dieser kann jedoch durch die Berücksichtigung der besonderen Strukturen von Normalgleichungssystemen funktionaler Ansätze, wie sie durch Gl.(6.29) und (6.31) definiert sind, erheblich verringert werden. Beispielsweise ist bei einem reinen Polynomansatz mit äquidistanten Potenzen die Matrix des Normalgleichungssystems nicht nur positiv definit und symmetrisch, sie besitzt zudem in allen Gegendiagonalen dieselben Elemente. Eine solche $I \cdot I$ Elemente umfassende Matrix erfordert lediglich die Speicherung von $2 \cdot I$ Elementen.

6.3.2. Anwendung auf die Optimierung einer Virialzustandsgleichung für das Gasgebiet von Sauerstoff

Die Anwendung der evolutionären Optimierungsmethode zur Ansatzoptimierung soll an dem Beispiel der Ermittlung einer Zustandsgleichung für das Gasgebiet von Sauerstoff demonstriert werden.

Aus Untersuchungen des thermischen Zustandsverhaltens von Sauerstoff im Bereich niedriger Dichten, vgl. Ewers und Wagner [81], geht hervor, daß der Zustandsbereich, der allein mit Hilfe des zweiten und dritten Virialkoeffizienten korrekt erfaßt werden kann, bis zur halben kritischen

Dichte $\rho = \rho_k/2$ reicht. Für dieses Zustandsgebiet kann also die Virialgleichung

$$p = \rho RT + \rho^2 RT\,[B(T) + C(T)\,\rho] \qquad (6.33)$$

als physikalisch korrekte funktionale Darstellung gelten. Die ρ - Struktur dieser Gleichung ist eindeutig festgelegt. Für die Temperaturfunktionen der Virialkoeffizienten B(T) und C(T) müssen jedoch geeignete funktionale Zusammenhänge bestimmt werden. Die Optimierung neuer empirischer Funktionen für die Virialkoeffizienten wurde mit Hilfe der evolutionären Optimierungsstrategie bereits im Rahmen der Untersuchungen des Gasgebietes [81] durchgeführt. Hier soll am Beispiel der Optimierung einer möglichst einfachen Virialgleichung der Einsatz der EOM für die Ansatzoptimierung erläutert werden.

Ausgangspunkt der Untersuchung ist die Beziehung

$$K = \frac{p - \rho RT}{\rho^2 RT} = B(T) + C(T) \cdot \rho \quad . \qquad (6.34)$$

Als allgemeiner funktionaler Ansatz wurde für die Ansatzoptimierung folgendes ρ,T - Polynom gewählt:

$$K = \sum_{\lambda=1}^{2} \sum_{\nu=1}^{41} \alpha_{\lambda,\nu}\, \rho^{\alpha_{1,\lambda}}\, T^{\alpha_{2,\nu}} \qquad (6.35)$$

mit $\alpha_{1,\lambda} = 0 + (\lambda - 1) \cdot 1$

$\alpha_{2,\nu} = 0 - (\nu - 1)/4$.

Der Vorrat der ρ - Potenzen mit 0 und 1 ergibt sich zwangsläufig aus der Vorgabe der Virialgleichung. Für die T - Potenzfolge erwies sich hier die gewählte Schrittweite $\Delta\alpha_2 = -1/4$ als besonders günstig. Der Anfangswert $\alpha_{2,min} = 0$ ist erforderlich, um ein asymptotisches Verhalten der Virialkoeffizienten bei sehr hohen Temperaturen zu erreichen.

Auf der Basis dieses allgemeinen Ansatzes soll eine möglichst wenig Terme umfassende Funktion entwickelt werden. Allein qualitativ richtige Funktionsverläufe für die Virialkoeffizienten erfordern

- für B(T) mindestens zwei Terme, um das Verhalten bei höheren Temperaturen und den Abfall bei tiefen Temperaturen darstellen zu können,

- für C(T) mindestens drei Terme, um das asymptotische Verhalten für hohe Temperaturen, den Anstieg zum Maximum bei mittleren Temperaturen und den Abfall bei tiefen Temperaturen zu gewährleisten.

Die erforderliche Mindestanzahl von fünf Termen wird für die Optimierung der Einfachheit halber als konstante Termenanzahl vorgegeben. Die Optimierung des funktionalen Ansatzes

$$K = \sum_{i=1}^{5} b_i \, \rho^{\alpha_{1,\lambda_i}} T^{\alpha_{2,\nu_i}} \qquad (6.36)$$

erfolgt ohne Vorgabe der jeweiligen Termenanzahl von B(T) und C(T) auf der Grundlage der im entsprechenden Gebiet vorliegenden p,ρ,T - Meßwerte. Als Qualitätsmaßstab dient dabei die aus der Anpassung an die p,ρ,T - Meßwerte ermittelte gewichtete Standardabweichung

$$Q = \chi^2/(M-5) \qquad (6.37)$$

mit χ^2 = Fehlerquadratsumme nach den Gln.(3.12) und (3.13)
M = Zahl der Meßwerte, $M = 328$.

Für die Optimierungsrechnung mit Hilfe der EOM wurden die Strategieparameter, vgl. Tabelle 13, $N = 12$, $M = 100$, $\sigma_S = 0.4$, $F_S = 1.2$, $F_C = 0.5$, $Z_E = 12$ gewählt. Durch die Wahl von $Z_E = 12$ wurde die Nachkommenzahl eines jeden Elternvektors so gesteuert, daß Populationsverzweigungen nicht erforderlich wurden, vgl. Abschn. 6.2.5.

Der Ablauf und die Ergebnisse dieser Optimierungsrechnung sind in den Tabellen 15 und 16 sowie in Bild 10 zusammengestellt. Dabei wird der Optimierungsablauf nur so weit verfolgt, bis der erste Parametervektor das Optimum erreicht hat. In Tabelle 15 ist die gesamte optimierte Population dargestellt. Die einzelnen Zeilen geben die aufeinanderfolgenden Generationen g der Population wieder. In jeder Zeile ist jeder Parametervektor j der aktuellen Generation g durch seine Qualität Q angegeben. An jeden Qualitätswert ist angefügt, wie viele Nachkommen vom jeweiligen Parametervektor in der nächsten Generation vertreten sind; dieser Wert entspricht einer gewichteten Nachkommenzahl, vgl. Abschn. 6.2.5. Der in jeder Generation beste Parametervektor ist mit einem Rechteck umrandet. Zur Verdeutlichung der Populationsentwicklung wird für den Parametervektor g/j = 11/7, mit dem zuerst das Optimum erreicht wird, die Entwicklung zurückverfolgt. Dazu sind Verbindungslinien zu dessen Elternvektoren gezogen; von jenem Elter mit der besten Qualität, der durch eine Ellipse gekennzeichnet ist, sind wiederum Verbindungslinien zu dessen Eltern gezogen - und so fort.

Tabelle 15: Die Entwicklung einer Population von Parametervektoren, dargestellt anhand der Qualitätswerte und der gewichteten Anzahl der Nachkommen eines jeden Vektors. ▭ = beste Qualität einer Generation. ◯ = jeweils beste Eltern aus dem Stammbaum der am Ende besten Gleichung

g \ POPULATION	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	52-1	28-11	8-3	32-3	47-6	46-2	516-6	23-11	13-11	53-8	33-2	39-6
2	20-11	20-1	20-3	23-5	9-4	25-11	14-4	28-4	23-4	31-11	17-7	23-2
3	10-2	11-1	11-3	10-3	4-3	9-6	10-6	11-3	12-5	9-10	8-11	13-3
4	6,9-7	7,9-6	8,2-7	6,5-11	6,7-2	6,8-3	4,3-3	7,1-10	8,0-2	7,0-11	7,1-2	6,4-2
5	6,2-3	5-7	5-3	3,5-3	4,2-7	6,1-4	3,0-6	5,5-10	4,3-8	6,3-1	6,1-3	6,3-4
6	5,8-4	3,7-2	5,8-7	3,6-5	5,5-1	2,8-2	4,7-1	5,7-3	5,6-11	3,5-6	4,9-11	5,5-4
7	3,0-12	5,4-3	4,6-3	5,2-11	5,0-6	4,9-3	5,4-6	4,3-6	5,1-6	5,0-7	5,4-3	5,0-5
8	3,4-4	3,3-3	3,3-12	2,7-10	3,7-3	3,1-4	3,7-7	3,5-3	3,2-5	3,6-3	3,6-3	3,6-6
9	2,77-6	2,85-5	2,95-4	3,0-3	2,85-12	2,77-10	2,84-5	2,85-5	2,71-4	2,96-1	2,95-4	2,97-5
10	2,68-2	2,72-5	2,64-3	2,71-6	2,70-5	2,71-0	2,62-5	2,63-7	2,67-12	2,71-9	2,71-12	2,63-6
11	2,626-9	2,628-3	2,626-1	2,637-6	2,637-7	2,626-7	2,620-8	2,652-9	2,637-2	2,628-3	2,656-7	2,621-6

g \ Parameter $a_{1,g}$ ... $a_{n,g}$ der Terme i	1	2	3	4	5
1	1 0	1 -1	1 -3,25	2 -1	2 -7,25
2	1 -0,25	1 -1,25	1 -5,25	2 -0	2 -6,75
3	1 -0,5	1 -1,25	2 -0,5	2 -5	2 -7,5
4	1 0	1 -1,5	2 -0,75	2 -4	2 -8
5	1 0	1 -1,5	2 -0,5	2 -3,25	2 -8,25
6	1 0	1 -1,5	2 -0,5	2 -4	2 -7
7	1 0	1 -1,5	2 -1	2 -4,25	2 -8,75
8	1 0	1 -1,5	2 0	2 -4	2 -7
9	1 0	1 -1,5	2 -0,5	2 -5,5	2 -6,75
10	1 0	1 -1,5	2 0	2 -4	2 -6,75
11	1 0	1 -1,5	2 0	2 -5	2 -5,25
	B(T)-Terme		C(T)-Terme		

Tabelle 16: Entwicklung der Parameterwerte der in Tab. 15 durch Ellipsen gekennzeichneten Parametervektoren

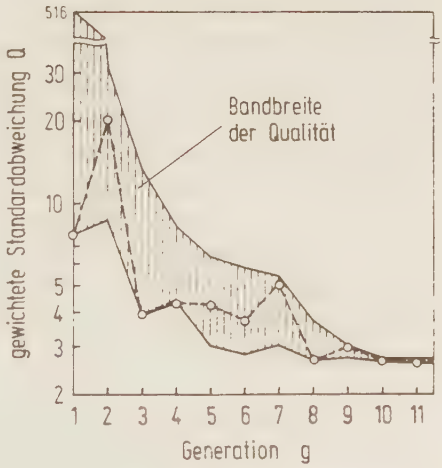

Bild 10: Die Qualität der verschiedenen Generationen von Parametervektoren. Die gestrichelte Linie gibt die Qualität der in Tab. 15 durch Ellipsen gekennzeichneten Parametervektoren wieder

Die Zusammensetzung der Population und ihre generationsmäßige Entwicklung zeigen, was auch in Bild 10 graphisch dargestellt ist, daß nämlich im Mittel immer bessere Parametervektoren entstehen und mit fortschreitender Generationszahl die Bandbreite der Qualitäten in der Population zunehmend schmaler wird. Dabei sind für den Optimierungsablauf die folgenden Zusammenhänge von entscheidender Bedeutung. Wie aus Tabelle 15 hervorgeht, ist die Zahl der Nachkommen eines Parametervektors nicht proportional zu seiner Qualität. So kommt es vor, daß qualitätsmäßig schlechte Parametervektoren wie g/j = 2/10 oder g/j = 7/4 zahlreiche Nachkommen besitzen. Auf der anderen Seite kann es geschehen, daß qualitätsmäßig gute, sogar beste Optimierungspositionen aufgegeben werden, wie es mit dem besten Vektor der 6. Generation g/j = 6/6 geschieht, der mit seinem einzigen, sehr schlechten Nachkommen g/j = 7/7 endgültig verloren geht. Ferner zeigt der durch Ellipsen gekennzeichnete Teil der Ahnenreihe des zuerst im Optimum angelangten Vektors, daß zwischenzeitlich deutliche Qualitätsverschlechterungen, z.B. g/j = 1/3 nach g/j = 2/3 oder g/j = 6/2 nach g/j = 7/5, auftreten und dennoch ein zielstrebiger Optimierungsprozeß abläuft. Dies wird auch durch Bild 10 deutlich, in dem die qualitätsmäßige Entwicklung dieser Vektorfolge gesondert eingezeichnet ist.
Alle Beobachtungen zeigen, daß im Optimierungsprozeß nicht allein die momentane Qualität der Populationsmitglieder berücksichtigt wird, sondern auch die Topologie der Umgebung einer jeden Optimierungsposition,und daß die Mutationsschrittweiten Eingang in die Optimierung finden. Erst die simultane Optimierung einer ganzen Reihe von Parametervektoren macht es möglich, daß diese für eine erfolgreiche Optimumsuche wichtigen Faktoren stärker berücksichtigt werden. Denn bei der Populationsoptimierung besteht nicht mehr der extreme Selektionszwang, daß nur die jeweils beste Optimierungsposition Ausgangspunkt weiterer Optimierungsschritte sein kann. Dadurch können momentan der Qualität nach ungünstige Optimierungspositionen überleben und später zu weiteren Optimierungsfortschritten beitragen. Wie das Ausscheiden des Parametervektors g/j = 6/6 verdeutlicht, besteht bei einer Optimierung vieler Parametervektoren durchaus die Möglichkeit, momentan qualitätsmäßig gute, sogar beste Qualitätsniveaus aufzugeben,um später zu noch besseren Qualitätsniveaus zu gelangen. Bei dieser Optimierung bestehen also gute Chancen, Nebenoptima als Sackgassen der Optimierung überwinden zu können.

Insgesamt zeigt sich, daß bei der Optimierung einer Population anstelle des Selektionsprinzips Qualität Q eine neue Selektionsvariable

tritt, die man in Anlehnung an die Evolution als "Fitness" bezeichnen kann. Diese wertemäßig nicht erfaßbare Größe stellt die Verknüpfung von Qualität und Nachkommenzahl eines jeden Parametervektors dar.

Wie sich während der Optimierung die zu bestimmenden Parameter des funktionalen Ansatzes (6.36) ändern, ist in Tabelle 16 dargestellt. Hier sind die Parameterwerte jener in Tabelle 15 durch Ellipsen gekennzeichneten Vektoren aus der Ahnenreihe der zuerst im Optimum angelangten Funktion aufgetragen. Ihre Qualitätswerte sind Bild 10 zu entnehmen. In Tabelle 16 sind für jeden Term des Ansatzes die Parameterwerte der ρ,T-Potenzkombination angegeben. Es zeigt sich, daß in allen Termen die günstigsten ρ-Potenzen schon sehr früh, nämlich in der 3. Generation gefunden sind, und daß die daraus resultierende optimierte Termenzahl für B(T) und C(T) mit den früheren Überlegungen zur minimalen Gleichungslänge übereinstimmt. Ferner fällt auf, daß der funktionale Ansatz für B(T), der die ersten beiden Terme umfaßt, ebenfalls sehr schnell gefunden ist. Die Deutlichkeit der optimalen Form von B(T) deckt sich mit der Tatsache, daß der 2. Virialkoeffizient durch die Meßdaten wesentlich klarer beschrieben ist als der 3. Virialkoeffizient. Dies zeigt sich vor allem auch darin, daß schon bei leichter Variation des verwendeten Meßwertsatzes im Gegensatz zu den B(T)-Termen für C(T) andere Terme als optimal gelten.

Der in der 11. Generation gefundene funktionale Ansatz stellt in bezug auf die verwendeten Meßdaten und den allgemeinen funktionalen Ansatz (6.34) die bestmögliche Gleichung dar; dies wurde durch zahlreiche Kontrollrechnungen bestätigt. Die gefundene Ansatzfunktion besitzt B(T)- und C(T)-Funktionen, die die jeweiligen Temperaturverläufe der Virialkoeffizienten im Bereich vom Tripelpunkt (ca. 54 K) bis zur Boyletemperatur (ca. 406 K) und das thermische Zustandsverhalten für $\rho \leq \rho_k/2$ qualitativ und quantitativ richtig wiedergeben. Die Qualität ist mit der Standardabweichung q = 2,6 (Idealwert ist 1) nicht besonders gut, da für den in der Temperatur sehr großen Anpassungsbereich die schon zur qualitativ korrekten Beschreibung erforderliche Mindestanzahl von Termen zu niedrig ist.

Dieses Anwendungsbeispiel sollte auch nur die Wirksamkeit der evolutionären Optimierungsstrategie zeigen. Im folgenden wird diese Methode zur Optimierung eines funktionalen Ansatzes zur Darstellung des gesamten fluiden Zustandsbereiches eingesetzt.

7. Optimierung der Struktur einer Fundamentalgleichung der freien Energie für Sauerstoff

Mit welchem Erfolg die neue evolutionäre Optimierungsmethode zur Optimierung der Struktur empirischer Zustandsgleichungen eingesetzt werden kann, soll am Beispiel der Aufstellung einer Fundamentalgleichung der freien Energie $\phi(\delta,\tau)$, vgl. Gl.(2.9), für Sauerstoff gezeigt werden.

Da der Idealanteil der freien Energie aus dem Verhalten im Zustand idealer Gase festgelegt werden kann, vgl. Kap. 8, betrifft die Optimierung allein den funktionalen Ansatz für den Realanteil $\phi^r(\delta,\tau)$, vgl. Gl.(2.9). In den nachfolgenden Untersuchungen werden stets die in Abschnitt 2.1 eingeführten reduzierten Variablen verwendet.

7.1. Die Wahl des allgemeinen funktionalen Ansatzes und der Einsatz der evolutionären Optimierungsmethode

Als Termenvorrat wurde der folgende allgemeine funktionale Ansatz in der freien Energie gewählt

$$\begin{aligned}\phi^{r,allg.}(\delta,\tau) = & \sum_{\lambda}^{\Lambda^{(1)}} \sum_{\nu}^{N^{(1)}} a_{\lambda,\nu}^{(1)} \delta^{\alpha_{1,\lambda}^{(1)}} \tau^{\alpha_{2,\nu}^{(1)}} \\ & + \sum_{\lambda}^{\Lambda^{(2)}} \sum_{\nu}^{N^{(2)}} a_{\lambda,\nu}^{(2)} \delta^{\alpha_{1,\lambda}^{(2)}} \tau^{\alpha_{2,\nu}^{(2)}} \exp\{-\delta^2\} \\ & + \sum_{\lambda}^{\Lambda^{(3)}} \sum_{\nu}^{N^{(3)}} a_{\lambda,\nu}^{(3)} \exp\{-\alpha_{1,\lambda}^{(3)}\Delta\delta^2 - \alpha_{2,\nu}^{(3)}\Delta\tau^2\} \qquad (7.1)\end{aligned}$$

mit $\Delta\delta = (\delta - 1)/\delta$

$\Delta\tau = (\tau - 1)/\tau$.

Dieser Ansatz enthält drei unterschiedliche Funktionsformen der unabhängigen physikalischen Variablen δ und τ:

- ein Polynom, dessen δ- und τ-Potenzen $\alpha_{1,\lambda}^{(1)}$ und $\alpha_{2,\nu}^{(1)}$ auch nichtganzzahlige Werte annehmen können.
- ein Polynom, dessen einzelne δ,τ-Terme mit einer Exponentialfunktion multipliziert sind. Diese Termenform wurde von

Benedict, Webb, Rubin [8], 1940 eingeführt; gegenüber der Originalform wurde die Konstante im Exponentialterm zu 1 gesetzt.

- Ein Satz von Exponentialfunktionen, die jeweils eine zweidimensionale Gaußsche Glockenkurve auf der $\Delta\delta,\Delta\tau$ - Ebene darstellen, wie es in Bild 11 veranschaulicht ist. Diese Funktionen haben ihr Maximum im kritischen Punkt. Ihre Dichte- und Temperaturausdehnung wird allein durch die Parameter $\alpha^{(3)}_{1,\lambda}$ und $\alpha^{(3)}_{2,\nu}$ festgelegt; die hierfür charakteristischen Koordinatenwerte der Wendepunkte sind

$$\Delta\delta_{Wp} = (2 \cdot \alpha^{(3)}_{1,\lambda})^{-0,5} \quad ; \quad \Delta\tau_{Wp} = (2 \cdot \alpha^{(3)}_{2,\nu})^{-0,5} \qquad (7.2)$$

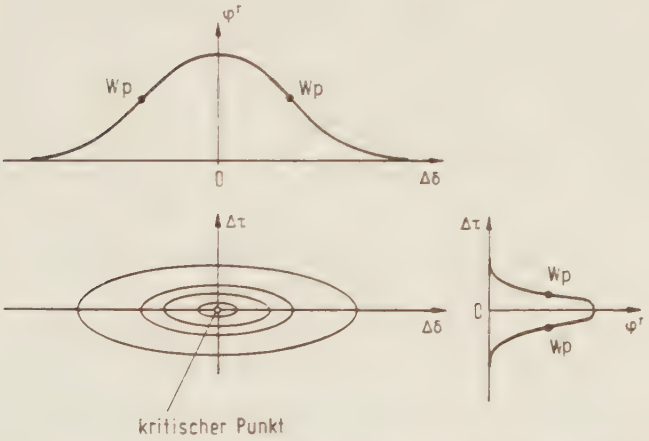

Bild 11: Projektionen der zweidimensionalen Gaußschen Glockenkurve $\varphi^r(\Delta\delta,\Delta\tau)$

Es wurden auch Optimierungen durchgeführt, bei denen der allgemeine funktionale Ansatz nur auf die erste oder auf die ersten beiden Funktionsformen beschränkt war.

Die einzelnen Terme des allgemeinen Ansatzes wurden entsprechend Abschnitt 6.3.1 bestimmt, indem für die Parameterwerte $\alpha^{(m)}_{1,\lambda}$ und $\alpha^{(m)}_{2,\nu}$ monotone Folgen äquidistanter Parameterwerte entsprechend Gl.(6.31) aufgestellt wurden. Dabei wurde die Zahl der Terme einer jeden Funktionsform und der Wertebereich ihrer Parameter je nach Optimierungssituation durch die Wahl geeigneter Anfangswerte $\alpha^{(m)}_{k,min}$, Differenzen $\Delta\alpha^{(m)}_{k,min}$ und Parameterzahlen $\lambda^{(m)}$ bzw. $N^{(m)}$ neu festgelegt. Bei der Parameterwahl wurde grundsätz-

lich darauf geachtet, daß die Erfüllung bekannter thermodynamischer Bedingungen gewährleistet ist:

- ein korrekter Übergang in den Zustand idealer Gase

$$\lim_{\delta \to 0} \phi^r(\delta,\tau) = 0 \tag{7.3}$$

erfordert bezüglich der δ - Potenzen die Bedingungen

$$\alpha^{(1)}_{1,\min} \geq 1$$

$$\alpha^{(1)}_{2,\min} \geq 1 \quad . \tag{7.4}$$

- damit im Bereich hoher Temperaturen die Isochorenkrümmungen verschwinden

$$\lim_{T \to \infty} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right) = 0 \quad , \tag{7.5}$$

muß für die τ - Potenzen gelten

$$\alpha^{(1)}_{2,\min} > -1 \quad . \tag{7.6}$$

Außerdem erfordert die dritte Funktionsform die Parameterbeschränkung

$$\alpha^{(3)}_{1,\min} > 0$$

$$\alpha^{(3)}_{2,\min} > 0 \quad . \tag{7.7}$$

Auf der Basis des so bestimmten allgemeinen funktionalen Ansatzes läßt sich unter Einsatz der evolutionären Optimierungsstrategie ein funktionaler Ansatz zur Darstellung der freien Energie im gesamten fluiden Gebiet optimieren, der folgende allgemeine Form besitzt

$$\begin{aligned}\phi^r = & \sum_{i=1}^{I^{(1)}} b_i^{(1)}\, \delta^{\alpha^{(1)}_{1,\lambda_i}}\, \tau^{\alpha^{(1)}_{2,\nu_i}} \\ & + \sum_{i=1}^{I^{(2)}} b_i^{(2)}\, \delta^{\alpha^{(2)}_{1,\lambda_i}}\, \tau^{\alpha^{(2)}_{2,\nu_i}} \exp\{-\delta^2\} \\ & + \sum_{i=1}^{I^{(3)}} b_i^{(3)} \exp\{-\alpha^{(3)}_{1,\lambda_i} \Delta\delta^2 - \alpha^{(3)}_{2,\nu_i} \Delta\tau^2\}\end{aligned} \tag{7.8}$$

mit I = Gesamtzahl der Terme $I = I^{(1)} + I^{(2)} + I^{(3)}$

$I^{(m)}$ = Anzahl der Terme einer jeden Funktionsform $m = 1(1)3$.

Während mit Hilfe der EOM für jeden der i = 1(1)I Terme die günstigsten Parameter $\alpha_{1,\lambda_i}^{(m)}$ bzw. $\alpha_{2,\nu_i}^{(m)}$ aus dem allgemeinen Ansatz bestimmt werden, muß

- zur Bestimmung der anpaßbaren linearen Koeffizienten $b_i^{(m)}$
- zur Qualitätsberechnung

die jeweils aktuelle Ansatzfunktion an die Meßwerte angepaßt werden. Dazu werden die ausgewählten p,ρ,T - Meßwerte von Sauerstoff, vgl. Abschn. 4.2 sowie die in Abschn. 4.3.3 in einem T,p_s,ρ',ρ'' - Datensatz zusammengestellten Sättigungswerte verwendet,und die Phasengleichgewichtsbedingungen in Form des Maxwell-Kriteriums berücksichtigt. Die Anpassung erfolgt nach den in Tab. 2 zusammengestellten Formeln zur Anpassung einer Funktion der freien Energie $\phi^r(\delta,\tau)$ nach der Maximum - Likelihood - Methode, vgl. Gln.(3.42 bis 3.47). Für die Bestimmung der linearen Koeffizienten wird also folgende Fehlerquadratsumme minimiert:

$$y^2 = \sum_{m=1}^{M} \sigma_{\psi_{1,m}}^{-2} \psi_{1,m}^2 + \sum_{m=1}^{M_s} \sigma_{\psi_{2,m}}^{-2} \psi_{2,m}^2 \qquad (7.9)$$

mit $\psi_{1,m}^2$ = Fehlerquadrat nach Gl.(3.42) der m = 1(1)M p,ρ,T - Daten im homogenen Zustandsgebiet und auf den Phasengrenzen

$\psi_{2,m}^2$ = Fehlerquadrat nach Gl.(3.46) zur Berücksichtigung des Maxwellkriteriums für die m = 1(1)M_s vorliegenden Phasengleichgewichtsdaten.

Die Varianzen $\sigma_{\psi_{1,m}}^2$ und $\sigma_{\psi_{2,m}}^2$ werden entsprechend der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung nach den Gln.(3.45) und(3.47) aus den in Kap.4 bestimmten Druck-, Temperatur- und Dichtemeßunsicherheiten berechnet. Dabei wird als vorläufige Zustandsgleichung die 44 - Koeffizientengleichung von Stewart und Jacobson [13] verwendet.

Als Qualitätskriterium dient der Optimierung die unmittelbar aus der Minimierung der Fehlerquadratsumme folgende gewichtete Standardabweichung:

$$Q = \chi^2/(M+M_s-I) \; . \qquad (7.10)$$

7.2. Ergebnisse der Optimierung funktionaler Ansätze für die freie Energie von Sauerstoff

Die Optimierung des funktionalen Ansatzes (7.8) erfordert eine Reihe von Optimierungsrechnungen, denn bei der zur Darstellung der freien Energie erforderlichen Ansatzlänge ist es wenig sinnvoll, zugleich mit dem Parametervektor α auch die Anzahl der Terme zu optimieren, vgl. Abschn. 6.2.3. Daher wurden vor Beginn einer jeden Optimierung des Ansatzes (7.8) sowohl die Gesamtzahl der Terme I wie auch die Anzahl der Terme der einzelnen Funktionsformen $I^{(1)}$, $I^{(2)}$, $I^{(3)}$ festgelegt. Die Auswahl des bestmöglichen funktionalen Ansatzes konnte erst erfolgen, nachdem mit mehreren Optimierungsrechnungen, bei denen die Termenzahl systematisch variiert wurde, die Abhängigkeit der Ansatzqualität

a) von der Gesamtzahl der Terme I, sowie

b) vom Umfang und von der Art der jeweils beteiligten Funktionsformen

ermittelt worden war.

Die bei diesen Untersuchungen mit Hilfe der EOM erzielten Resultate sind in Bild 12 zusammenfassend und im Vergleich mit bisherigen Zustandsgleichungen dargestellt. Dazu sind die verschiedenen Gleichungen nach der Zahl der Terme über ihrer Qualität Q, d.h. der gewichteten Standardabweichung der Gleichung von den Meßwerten, aufgetragen.

Der Effekt der evolutionären Optimierungsmethode wird hier deutlich sichtbar. Die schraffierte Grenzlinie mit den Zustandsgleichungen von Bender [10] und Jacobsen [11] ist ein Teil der bereits in Bild 1, Kap.1, gezeigten Kurve. Sie kann als untere Grenzkurve für alle bisherigen Zustandsgleichungen gelten, deren Funktionsstruktur nicht optimiert worden ist. Der durch diese Linie dargestellte Trend wird mit Hilfe der EOM entscheidend durchbrochen. Die in ihrer Struktur optimierten Zustandsgleichungen besitzen erheblich reduzierte gewichtete Standardabweichungen, vgl. hierzu die linken Kurven in Bild 12.

Der fast asymptotische Verlauf der beiden linken Kurven weist darauf hin, daß hier die ideale Anpassung an die Meßwerte nahezu erreicht ist. Selbst bei der Optimierung umfangreicherer Gleichungen sind keine wesentlichen Verbesserungen mehr möglich. Daß die dabei erreichte Standardabweichung größer als ihr Idealwert 1 ist, hängt damit zusammen, daß

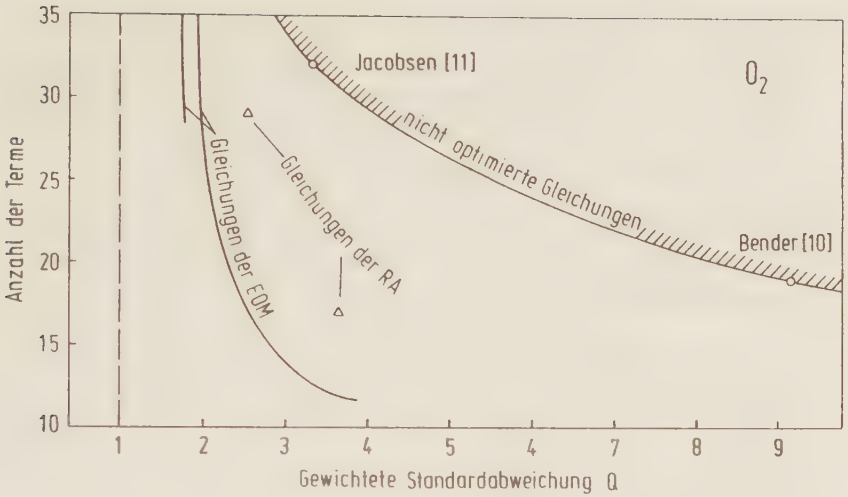

Bild 12: Die Wirkung der evolutionären Optimierungsmethode (EOM) bei der Optimierung funktionaler Ansätze für Zustandsgleichungen (RA = Regressionsanalyse).

die zur Gewichtung eingesetzten Meßunsicherheiten sehr niedrig angesetzt worden sind.*)

Bei den in Bild 12 dargestellten Untersuchungen sind Ansatzfunktionen aus verschiedenen Varianten des allgemeinen Ansatzes (7.1) optimiert worden. Für jede dieser zur Darstellung des gesamten fluiden Zustandsgebietes sehr unterschiedlich geeigneten Funktionen wurden durch die Optimierung der Gleichungsstruktur deutliche Verbesserungen erzielt.

Aus reinen δ,τ-Polynomen optimierte funktionale Ansätze

Selbst auf der Basis eines reinen δ,τ-Polynoms als allgemeinen funktionalem Ansatz wurden Funktionen optimiert, die eine wesentlich bessere Meßwertwiedergabe ermöglichen als die in Bild 1 auf der Grenzkurve der nicht optimierten Funktionen liegenden Zustandsgleichungen vom BWR-Typ.

*) Für den überwiegenden Teil der p,ρ,T-Daten, die von Weber [36,37] stammen, wurde eine mit $3\sigma_\rho = 4\cdot10^{-4}\rho$ sehr niedrige Dichtemeßunsicherheit eingesetzt. Dieser in Abschn. 4.2.2 mit dem Ziel einer möglichst guten Datenanpassung gewählte Wert entspricht der Reproduzierbarkeit der Messungen; er liegt erheblich unter dem Wert der für diese Daten gültigen absoluten Genauigkeit. Um aber bezüglich der Weber-Daten das Anpassungsziel, vgl. Abschn. 4.2.2, nicht zu gefährden, wurde keine Revision der zur Gewichtung verwendeten Meßunsicherheit vorgenommen.

Dies gelang, obgleich die BWR-Form, wie sich zeigen wird, eine für die Darstellung des Zustandsverhaltens geeignetere Gleichungsform darstellt. Bei der Polynom-Optimierung wurde ein allgemeiner Ansatz mit 400 Termen gewählt, dessen Terme durch folgende Parameterfolgen festgelegt waren:

$$\delta\text{-Potenzen:} \quad \alpha^{(1)}_{1,\lambda} = 1 + (\lambda\text{-}1)1 \qquad \text{für } \lambda = 1(1)20$$

$$\tau\text{-Potenzen:} \quad \alpha^{(1)}_{2,\nu} = -0{,}5 + (\nu\text{-}1)0{,}5 \quad \text{für } \nu = 1(1)20 \qquad (7.11)$$

Andere Potenzbereiche oder Schrittweiten als die hier gewählten brachten keine wesentlichen Vorteile.

Ein Indiz für die geringe Eignung der reinen δ,τ-Polynome für die Zustandsbeschreibung kann darin gesehen werden, daß mit der Steigerung der Termenzahl zunehmend numerische Instabilitäten bei der Anpassung solcher Funktionen auftreten.

Funktionale Ansätze vom BWR-Typ

Eine bedeutendere Verbesserung der Meßwertdarstellung wurde durch die Optimierung funktionaler Ansätze vom BWR-Typ erreicht. Die mit Hilfe der EOM ermittelten Zustandsgleichungen dieses Typs liegen in Bild 12 auf der ganz weit links, d.h. bei sehr niedrigen Standardabweichungen verlaufenden Linie. Weiter rechts sind jene beiden Gleichungen markiert, die von Stewart und Jacobsen [80] mit Hilfe der von Wagner [14] entwickelten und von de Reuck und Armstrong [59] angepaßten Methode einer Regressionsanalyse bestimmt wurden. Selbst gegenüber diesen Gleichungen weisen die in der neuen Methode aufgestellten Funktionen deutliche Verbesserungen auf: Die Varianz der Abweichungen von den Meßwerten wird noch einmal um mehr als die Hälfte reduziert.

Für die Optimierung der BWR-Funktionen wurde der allgemeine funktionale Ansatz (7.1) mit folgenden Parameterwerten verwendet:

m = 1, reines δ,τ-Polynom:

$$\delta\text{-Potenzen:} \quad \alpha^{(1)}_{1,\lambda} = 1 + (\lambda\text{-}1)1 \qquad \text{für } \lambda = 1(1)7$$

$$\tau\text{-Potenzen:} \quad \alpha^{(1)}_{2,\nu} = -0{,}5 + (\nu\text{-}1)0{,}5 \quad \text{für } \nu = 1(1)10$$

m = 2, δ,τ-Polynom mit Faktor $\exp(-\delta^2)$, (BWR-Terme):

$$\delta\text{-Potenzen:} \quad \alpha^{(2)}_{1,\lambda} = 1 + (\lambda\text{-}1)1 \qquad \text{für } \lambda = 1(1)12$$

$$\tau\text{-Potenzen:} \quad \alpha^{(2)}_{2,\nu} = 2 + (\nu\text{-}1)0{,}5 \quad \text{für } \nu = 1(1)10 \qquad (7.12)$$

Dieser Ansatz umfaßt 190 Terme; er konnte nach umfangreichen Untersuchungen auf diesen Umfang reduziert werden, ohne Gefahr zu laufen, daß wesentlich bessere Resultate ausgeschlossen wurden. Für beide im Ansatz befindliche Funktionsformen führten weder zusätzliche Terme mit höheren δ-Potenzen noch die Erweiterung der Temperaturpotenzfolge zu spürbar besseren optimierten Zustandsfunktionen. Darüber hinaus konnte eindeutig festgestellt werden, daß für die BWR-Terme, Funktionsform $m = 2$, kleine oder gar negative τ-Potenzen nur zu ungeeigneten Termen führen. Ferner zeigte sich, daß geringere Potenzschrittweiten als 1 für die δ-Potenzen und 0,5 für die τ-Potenzen keinerlei Vorteil bringen.

Eine Antwort auf die Frage, welche Aufteilung der jeweiligen Gesamtzahl der Terme I einer zu optimierenden Funktion in die Anteile $I^{(1)}$ und $I^{(2)}$ der beiden beteiligten Funktionsformen $m = 1$ und $m = 2$ am günstigsten ist, kann anhand der Tabelle 17 gegeben werden. Während sich das jeweils günstigste Verhältnis der Anteile $I^{(1)}/I^{(2)}$ zu geringen Gesamttermenzahlen hin sehr zugunsten der Polynomterme ändert, ist bei den für eine gute Zustandsbeschreibung erforderlichen höheren Termenzahlen ein Verhältnis $I^{(1)}/I^{(2)} \approx 3/4$ zugunsten der BWR-Terme am günstigsten.

Tabelle 17: Die günstigsten Verhältnisse $I^{(1)}/I^{(2)}$ für die Aufteilung der Gesamtzahl der Terme I in die Anteile $I^{(1)}$ und $I^{(2)}$ der Funktionsformen $m = 1$ und $m = 2$ eines funktionalen Ansatzes vom BWR-Typ

I	8	12	17	22	28
$I^{(1)}/I^{(2)}$	≈ (8/1 bis 4/1)	≈ 3/1	≈ 1/1	≈ (4/5 bis 3/4)	≈ 3/4

Funktionsansätze vom BWR-Typ mit Exponentialfunktionen für das kritische Gebiet

Trotz der mit den bisher optimierten Funktionen erreichten Verbesserungen sind Mängel in der Darstellung des kritischen Gebietes sowohl im homogenen Zustandsbereich wie auf den Phasengrenzkurven festzustellen. Mit dem Ziel, diese Mängel zu beseitigen, wurde die in Abschn. 7.1 vorgestellte Exponentialfunktion als 3. Funktionsform des allgemeinen funktionalen Ansatzes in die Optimierung einbezogen. Eine sinnvolle Anwendung

dieser Funktionsform bleibt auf das Gebiet um den kritischen Punkt beschränkt. Der in der freien Energie zu den Koordinaten des kritischen Punktes der $\Delta\delta$-, $\Delta\tau$-Ebene symmetrische Wirkungsbereich wird allein durch die Wahl der Parameter $\alpha^{(3)}_{1,\lambda}$ und $\alpha^{(3)}_{2,\nu}$ bestimmt, denn durch sie sind die für die Gauß'schen Glockenkurven charakteristischen Wendepunkte festgelegt, vgl. Gl.(7.2). Aus umfangreichen Voruntersuchungen folgte, daß eine geeignete Abstufung der Wirkungsbereiche der für den allgemeinen funktionalen Ansatz (7.1) ausgewählten Terme mit der Wahl der nachstehenden Parameterfolgen gewährleistet ist.

$$\Delta\delta^2\text{-Parameter: } \alpha^{(3)}_{1,\lambda} = 4 + (\lambda - 1)\,2 \qquad \text{für } \lambda = 1\,(1)\,10$$

$$\Delta\tau^2\text{-Parameter: } \alpha^{(3)}_{2,\nu} = 1000 + (\nu - 1)\,1000 \text{ für } \nu = 1\,(1)\,10\ . \qquad (7.13)$$

Einige der Wirkungsbereiche der mit Gl.(7.13) gewählten Terme sind in Tabelle 18 für die $\Delta\delta$-, $\Delta\tau$- und für die ρ,T - Ebene zusammengestellt.

Tabelle 18: Die extremsten Wirkungsbereiche der durch die Gl.(7.13) bestimmten Terme der Funktionsform m = 3 (zweidimensionale Gauß'sche Glockenkurve) dargestellt durch die jeweiligen Wendepunkts-Koordinaten

Parameterwert	Wendepunktskoordinaten der Gauß'schen Glockenkurve	
	$\Delta\delta,\Delta\tau$ - Ebene	ρ,T - Ebene
$\alpha^{(3)}_{1,1} = 4$	$\Delta\delta_{Wp} = \pm 0{,}3536$	$\rho_k - \rho_{Wp} = \begin{cases} -7{,}4545\ \text{mol}/\ell \\ 3{,}5602\ \text{mol}/\ell \end{cases}$
$\alpha^{(3)}_{1,10} = 22$	$\Delta\delta_{Wp} = \pm 0{,}1508$	$\rho_k - \rho_{Wp} = \begin{cases} -2{,}4196\ \text{mol}/\ell \\ 1{,}7856\ \text{mol}/\ell \end{cases}$
$\alpha^{(3)}_{2,1} = 1000$	$\Delta\tau_{Wp} = \pm 0{,}0224$	$T_k - T_{Wp} = \pm 3{,}4565\ \text{K}$
$\alpha^{(3)}_{2,10} = 10000$	$\Delta\tau_{Wp} = \pm 0{,}0071$	$T_k - T_{Wp} = \pm 1{,}0931\ \text{K}$

Die Optimierungsrechnungen wurden nun auf der Basis des gesamten allgemeinen funktionalen Ansatzes (7.1) durchgeführt. Dazu wurden für die beiden ersten Funktionsformen m = 1 und m = 2 wiederum jene durch Gl.(7.12) festgelegten Terme ausgewählt.

Als Ergebnisse der Optimierung folgten die funktionalen Ansätze, die in Bild 12 durch die bei den niedrigsten Standardabweichungen liegende Kurve dargestellt werden. Gegenüber den optimierten Ansätzen vom BWR-Typ konnte eine weitere Reduktion der Standardabweichung erreicht werden, da mit Hilfe der Exponentialterme die Darstellung der Phasengrenzkurve und des überkritischen Zustandsbereiches verbessert wird. Von entscheidender Bedeutung für den sinnvollen Einsatz der Exponentialterme ist die Tatsache, daß alle ihre Parameter in den Optimierungsprozeß einbezogen und simultan mit den übrigen Termen optimiert worden sind.

Bezüglich der günstigsten Termenanzahl der einzelnen Funktionsformen gelten für $I^{(1)}$ und $I^{(2)}$ die zuvor mit Tabelle 17 aufgezeigten Zusammenhänge; die Anzahl von Exponentialtermen $I^{(3)}$ sollte auf 2 oder 3 begrenzt sein. Weitere Terme dieses Typs bringen keine zusätzlichen Verbesserungen.

Die bisher anhand des Bildes 12 summarisch aufgezeigte Wirkung der evolutionären Optimierungsmethode läßt sich genauer analysieren, wenn man das Verhalten der optimierten Funktionen in den verschiedenen Zustandsbereichen untersucht. Zu diesem Zweck sind zunächst in Bild 13 die jeweils für die drei Zustandsbereiche Flüssigkeits- und Gasgebiet sowie kritisches Gebiet bestimmten Standardabweichungen verschiedener Zustandsgleichungen in Form eines Histogramms dargestellt.

Auf der linken Seite sind die Qualitäten der nicht optimierten Jacobsen-Gleichung [11] aufgetragen. In diesem Qualitätsbalken sind auch die Standardabweichungen der von Stewart und Jacobsen [80] mit Hilfe der Regressionsanalyse optimierten 29 Koeffizienten-Gleichung durch gestrichelte Linien abgeteilt.

Diesen Gleichungen werden die mit der EOM ermittelten funktionalen Ansätze gegenübergestellt. Bei der in der Mitte des Bildes 13 dargestellten Zustandsgleichung mit 29 Koeffizienten handelt es sich um eine Gleichung vom BWR-Typ mit $I^{(1)} = 13$ und $I^{(2)} = 16$ Termen der beiden Funktionsformen $m = 1$ und $m = 2$, die keine Exponentialterme ($I^{(3)} = 0$) enthält. Im Vergleich zur nicht optimierten Gleichung von Jacobsen sind deutliche Verbesserungen der Meßwerterfassung vor allem im kritischen Gebiet und im Gasgebiet festzustellen. Dies gilt auch gegenüber der mit der Regression gefundenen Funktion. Die Verbesserungen der Standardabweichungen im Gasgebiet sind vor allem auf eine genauere Meßwerterfassung im Bereich oberhalb des kritischen

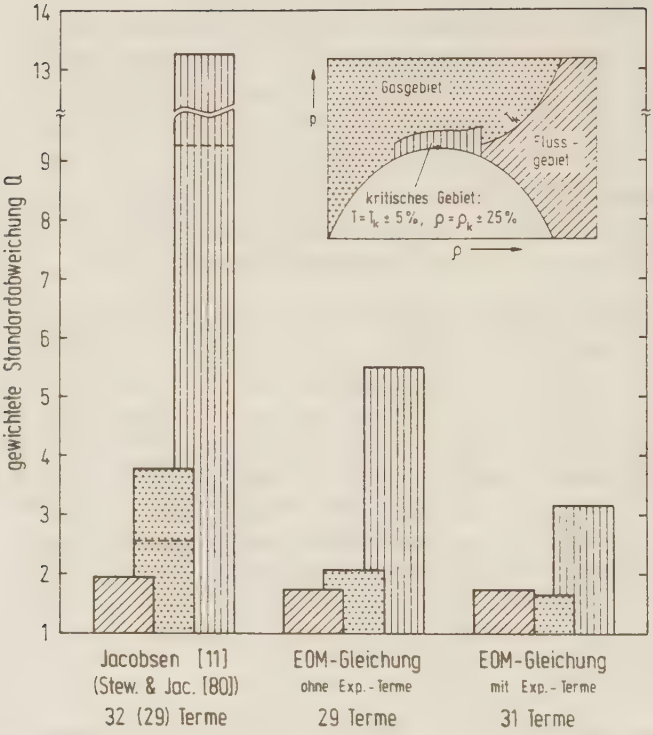

Bild 13: Standardabweichungen verschiedener Zustandsgleichungen im Gas- und Flüssigkeitsgebiet sowie im kritischen Gebiet

Punktes zurückzuführen. Rechts im Bild 13 sind die Standardabweichungen jener Ansatzfunktion aufgetragen, die aus der Ansatzoptimierung auf der Basis des kompletten allgemeinen funktionalen Ansatzes (7.1) unter Einbeziehung der Exponentialterme für das kritische Gebiet ausgewählt wurde. Mit dieser Gleichung ist eine weitere Zunahme in der Qualität der Meßwertdarstellung im Gasgebiet und im kritischen Gebiet gegeben. Für den Bereich des Gas- und Flüssigkeitsgebietes sind über den hier erreichten Stand hinaus kaum noch Verbesserungen möglich; mit der vorliegenden Gleichung ist in diesem Zustandsbereich eine Wiedergabe der Messungen innerhalb der Meßgenauigkeit in nahezu allen Punkten erreicht. Dieser funktionale Ansatz mit I = 31 Termen und den Funktionsanteilen $I^{(1)} = 12$, $I^{(2)} = 16$ und $I^{(3)} = 3$ wird als neue Zustandsgleichung für Sauerstoff vor-

geschlagen. Diese Gleichung stellt auch bezüglich der Anzahl der Terme die nach den bisherigen Untersuchungen bestmögliche Lösung dar.

Bevor auf diese neue Zustandsgleichung näher eingegangen wird, soll noch die Darstellung der Phasengrenzkurven durch die bisher betrachteten Zustandsfunktionen untersucht werden. Dazu sind in Tabelle 19 die mittleren relativen Abweichungen der einzelnen Gleichungen von den Meßdaten der Siedelinie, der Taulinie und des Dampfdruckes zusammengestellt. Die

Tabelle 19: Mittlere relative Fehler Δy auf den Phasengrenzkurven

$$\overline{\Delta y} = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^{M} (y_{Mess,m} - y_{Gl.(8.6)})/y_{Mess,m}$$

mit M = Anzahl der Meßwerte
für $y = \rho'$, ρ'', p_s

Gleichungen	$\overline{\Delta\rho'}$/%	$\overline{\Delta\rho''}$/%	$\overline{\Delta p_s}$/%
Jacobsen [11]	0,4	1,24	0,0167
Stewart - Jacobsen [80]	0,36	1,09	0,0094
EOM-Gleichung ohne Exp.-Terme	0,3	0,82	0,0104
EOM-Gleichung mit Exp.-Termen	0,21	0,24	0,0088

dabei benötigten Werte der Zustandsgleichungen wurden allein durch Auswerten der Phasengleichgewichtsbedingungen ermittelt. Beide mit Hilfe der EOM optimierten Zustandsgleichungen weisen deutliche Verbesserungen der Meßwertdarstellung vor allem für die Siede- und die Taulinie auf, vgl. auch Abschn. 9.1.2.

8. Die neue Fundamentalgleichung für Sauerstoff

Die mit Hilfe der evolutionären Optimierungsmethode am Beispiel von Sauerstoff durchgeführten Untersuchungen zur Optimierung funktionaler Ansätze für Zustandsgleichungen führten zu der im folgenden vorgestellten neuen Zustandsgleichung.

Hierbei handelt es sich entsprechend Gl. (2.9) um eine dimensionslose Fundamentalgleichung der freien Energie

$$\frac{f(\delta,\tau)}{RT} = \frac{f^{o,\tau}(\tau)}{RT} + \ln\frac{\delta}{\delta_o} + \frac{f^{r}(\delta,\tau)}{RT} \qquad (8.1)$$

mit $\delta = \rho/\rho_k$

$\tau = T_k/T$.

Der allein von der Temperatur abhängige Anteil der freien Energie im Zustand idealer Gase $f^{o,\tau}(\tau)$ wurde nach Gl.(2.4) berechnet; dabei wurde für die Wärmekapazität im Zustand idealer Gase die von Wagner, Ewers und Schmidt [82] aufgestellte Gleichung verwendet. Als Ergebnis dieser Berechnung folgt die Beziehung

$$\frac{f^{o,\tau}}{RT} = a_1^o\tau^{-2} + a_2^o + a_3^o\tau + a_4^o\tau^{1,5} + a_5^o\ln\tau$$

$$+ a_6^o\ln(1 - e^{a_8^o\tau}) + a_7^o\ln(e^{a_9^o\tau} + 2/3) \quad . \qquad (8.2)$$

Der Gültigkeitsbereich dieser Gleichung entspricht dem der c_p^o-Gleichung [82]; er reicht von 30 K bis 3 000 K. Ihre in Tabelle 20 aufgeführten Koeffizienten wurden aus den in [82] angegebenen Werten unter Berücksichtigung folgender Bezugszustände ermittelt:

Enthalpie: $h_o^o = 0$ für $T_o = 298{,}15\,K$ (8.3)

Entropie $s_o^o = 0$ für T_o und $p_o = 1{,}013\,25$ bar . (8.4)

Für die Bezugsdichte folgt damit

$$\delta_o = (\frac{p_o}{RT_o})/\rho_k \quad . \qquad (8.5)$$

Tabelle 20: Koeffizienten des temperaturabhängigen Anteils der freien Energie im Zustand idealer Gase, Gl.(8.2)

$a_1^o = -0{,}659\,840 \cdot 10^{-4}$	$a_6^o = 0{,}101\,289 \cdot 10^{1}$
$a_2^o = 0{,}414\,818 \cdot 10^{1}$	$a_7^o = -0{,}948\,973$
$a_3^o = 0{,}643\,466 \cdot 10^{2}$	$a_8^o = -0{,}145\,070 \cdot 10^{2}$
$a_4^o = -0{,}740\,546 \cdot 10^{-3}$	$a_9^o = 0{,}749\,296 \cdot 10^{-2}$
$a_5^o = 0{,}250\,043 \cdot 10^{1}$	

Für den Realanteil der freien Energie $f^r(\delta,\tau)/RT$ wurde mit Hilfe der EOM folgender funktionaler Ansatz ermittelt:

$$\frac{f^r}{RT} = \sum_{i=1}^{12} a_i \delta^{r_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=13}^{28} a_i \delta^{r_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^2} + \sum_{i=29}^{31} a_i e^{-r_i\Delta\delta^2 - t_i\Delta\tau^2} \qquad (8.6)$$

mit

i	r_i	t_i
1	1	0
2	1	1
3	1	1,5
4	1	2
5	2	0,5
6	2	3,5
7	3	0
8	4	1
9	5	1
10	5	2
11	6	-0,5
12	7	1,5

i	r_i	t_i
13	1	2
14	1	3
15	1	6
16	2	5
17	2	5,5
18	2	6
19	3	6
20	3	6,5
21	4	4,5
22	4	6,5
23	5	3,5
24	5	6,5
25	8	2,5
26	10	5
27	11	2
28	12	2

i	r_i	t_i
29	12	7000
30	16	1000
31	20	8000

Die Koeffizienten a_i sind mit ihren Standardabweichungen Δa_i in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 21: Koeffizienten a_i der Gl.(8.6) und deren Standardabweichungen Δa_i

i	a_i	Δa_i
1	0,4917705125	$0{,}132\cdot10^{-2}$
2	-0,9284185100	$0{,}127\cdot10^{-1}$
3	-0,7409781922	$0{,}224\cdot10^{-1}$
4	0,1739881969	$0{,}123\cdot10^{-1}$
5	0,1236722503	$0{,}116\cdot10^{-2}$
6	$0{,}4485956633\cdot10^{-3}$	$0{,}798\cdot10^{-4}$
7	$0{,}3065834952\cdot10^{-1}$	$0{,}428\cdot10^{-3}$
8	$-0{,}2440331001\cdot10^{-1}$	$0{,}813\cdot10^{-3}$
9	$0{,}8016959780\cdot10^{-2}$	$0{,}281\cdot10^{-3}$
10	$-0{,}5894944145\cdot10^{-3}$	$0{,}110\cdot10^{-3}$
11	$0{,}3263032787\cdot10^{-3}$	$0{,}927\cdot10^{-5}$
12	$0{,}5847465844\cdot10^{-4}$	$0{,}133\cdot10^{-4}$
13	0,2160120112	$0{,}453\cdot10^{-2}$
14	-0,3898668097	$0{,}629\cdot10^{-2}$
15	$0{,}2081739963\cdot10^{-1}$	$0{,}773\cdot10^{-3}$
16	$-0{,}1816230939\cdot10$	$0{,}724\cdot10^{-1}$

i	a_i	Δa_i
17	$0{,}3711442610\cdot10$	0,132
18	$-0{,}1824881362\cdot10$	$0{,}604\cdot10^{-1}$
19	0,7313628796	$0{,}227\cdot10^{-1}$
20	-0,8559515683	$0{,}188\cdot10^{-2}$
21	-0,2433576403	$0{,}641\cdot10^{-2}$
22	0,2592839721	$0{,}402\cdot10^{-2}$
23	$0{,}1061339727\cdot10^{-1}$	$0{,}240\cdot10^{-2}$
24	$-0{,}9519748273\cdot10^{-2}$	$0{,}118\cdot10^{-3}$
25	$-0{,}6150729214\cdot10^{-2}$	$0{,}444\cdot10^{-4}$
26	$-0{,}3916111716\cdot10^{-3}$	$0{,}206\cdot10^{-4}$
27	$0{,}4765854847\cdot10^{-3}$	$0{,}533\cdot10^{-4}$
28	$-0{,}2230705104\cdot10^{-3}$	$0{,}277\cdot10^{-4}$
29	$-0{,}2686182906\cdot10^{-3}$	$0{,}190\cdot10^{-4}$
30	$0{,}1836544786\cdot10^{-3}$	$0{,}169\cdot10^{-4}$
31	$-0{,}7228216769\cdot10^{-4}$	$0{,}139\cdot10^{-4}$

Die 31 Terme dieser Zustandsfunktion wurden mit Hilfe der EOM aus dem allgemeinen funktionalen Ansatz (7.1) ermittelt, dessen Terme durch die Potenzparameterfolgen (7.12) und (7.13) festgelegt sind. Die neue Gleichung entspricht in ihren ersten beiden Teilsummen einer erweiterten BWR-Zustandsgleichung. Gegenüber den bisherigen Gleichungen dieses Typs treten in der vorgeschlagenen Funktion auch nicht ganzzahlige Temperaturpotenzen auf. Die letzten drei Terme der Gleichung (8.6) sind Exponentialfunktionen, vgl. Abschn. 7.1, die nur im kritischen Gebiet wirksam sind. Diese Terme ähneln jenen, die unabhängig von Haar, Gallagher und Kell [5] für eine Zustandsgleichung von Wasser entwickelt worden sind. Der Unterschied zwischen beiden Ansatzformen besteht in der Dichtestruktur dieser Terme. Aus eingehenden Untersuchungen ergab sich, daß eine Funktion dieser Art für die Darstellung des kritischen Gebietes am besten geeignet ist, wenn ihr Funktionsverlauf in der freien Energie über der reziproken Dichte symmetrisch ist. Daher wurde die transformierte Variable der Dichte $\Delta\delta = (1 - \rho_k/\rho) = (\delta - 1)/\delta$ verwendet.

Die Optimierung der Gleichung (8.6) und die Koeffizientenbestimmung erfolgten anhand der ausgewählten p,ρ,T-Daten und der Sättigungswerte unter Berücksichtigung der Phasengleichgewichtsbedingungen, vgl. Abschn. 7.1. Der Gültigkeitsbereich umfaßt daher das homogene und heterogene fluide Zustandsgebiet bis zur Boyle-Temperatur (ca. 406 K), bis zur dreifachen kritischen Dichte und zum Druck von 818 bar. In diesem gesamten Bereich gibt die Gleichung die Meßwerte des homogenen Gebietes und der Phasengrenzkurven innerhalb der Meßgenauigkeit wieder.

9. Diskussion der neuen Zustandsgleichung

Im folgenden sollen die Ergebnisse der anhand der Meßwerte vorgenommenen eingehenden Überprüfung der neuen Gleichung dargestellt und die Struktur des vorgestellten funktionalen Ansatzes diskutiert werden.

9.1. Vergleich der Gleichung mit den Meßwerten

9.1.1. Die Darstellung der p,ρ,T-Meßwerte

Die Qualität der Meßwertdarstellung im gesamten Zustandsbereich sowie in einzelnen Teilbereichen konnte bereits mit Hilfe des generellen Maßstabs Standardabweichung in Abschn. 7.2, vgl. die Bilder 12 und 13, aufgezeigt und eingeordnet werden. Zur detaillierteren Betrachtung sind in den Bildern 14 a bis 14 e für alle ausgewählten p,ρ,T-Meßwerte die relativen Dichteabweichungen der neuen Gleichung isothermenweise aufgezeichnet. Sie sind im Interesse einer deutlichen Darstellung für Temperaturen $T \leq 142\,K$ über dem Druck, für höhere Temperaturen über der Dichte aufgetragen. Für die Meßreihen von Weber [36,37] sowie Pentermann und Wagner [25] sind zusätzlich als Abweichungen von der Zustandsgleichung die jeweiligen Gesamtfehler in der Dichte $3\,\sigma_{\rho,ges}$ in Form von Linien eingetragen. Sie wurden nach der Fehlerfortpflanzung aus den bei der Anpassung verwendeten Meßwertvarianzen berechnet. Die jeweils bei kleineren Abweichungswerten liegenden Linien sind den Weber-Meßreihen zuzuordnen. Eine Darstellung der Meßwerte innerhalb der Meßunsicherheit erfordert, daß die Meßpunkte innerhalb der jeweils gültigen $3\,\sigma_{\rho,ges}$-Linien liegen.

Die Bilder 14 a bis 14 e zeigen, daß die experimentellen Werte auf allen Isothermen innerhalb der Meßgenauigkeit erfaßt werden. Dies gilt auch für den - für die Darstellung sehr problematischen - kritischen und überkritischen Zustandsbereich vom kritischen Punkt bis ca. 200 K. Besonders im Bereich unterhalb von 180 K sind deutliche Verbesserungen der Meßwertdarstellung im Vergleich zu den bisherigen auch an Termenzahl umfangreicheren Zustandsgleichungen festzustellen. In der Termenzahl vergleichbare Funktionen weisen in diesem Gebiet Abweichungen auf, die bis zu sechsmal größer sind.

Die im Flüssigkeitsgebiet unterhalb von ca. 120 K auftretenden systematischen Abweichungen der Pentermann, Wagner - Daten [25] sind auf Inkonsistenzen dieser Meßreihe mit dem Datensatz von Weber [36] zurückzuführen.

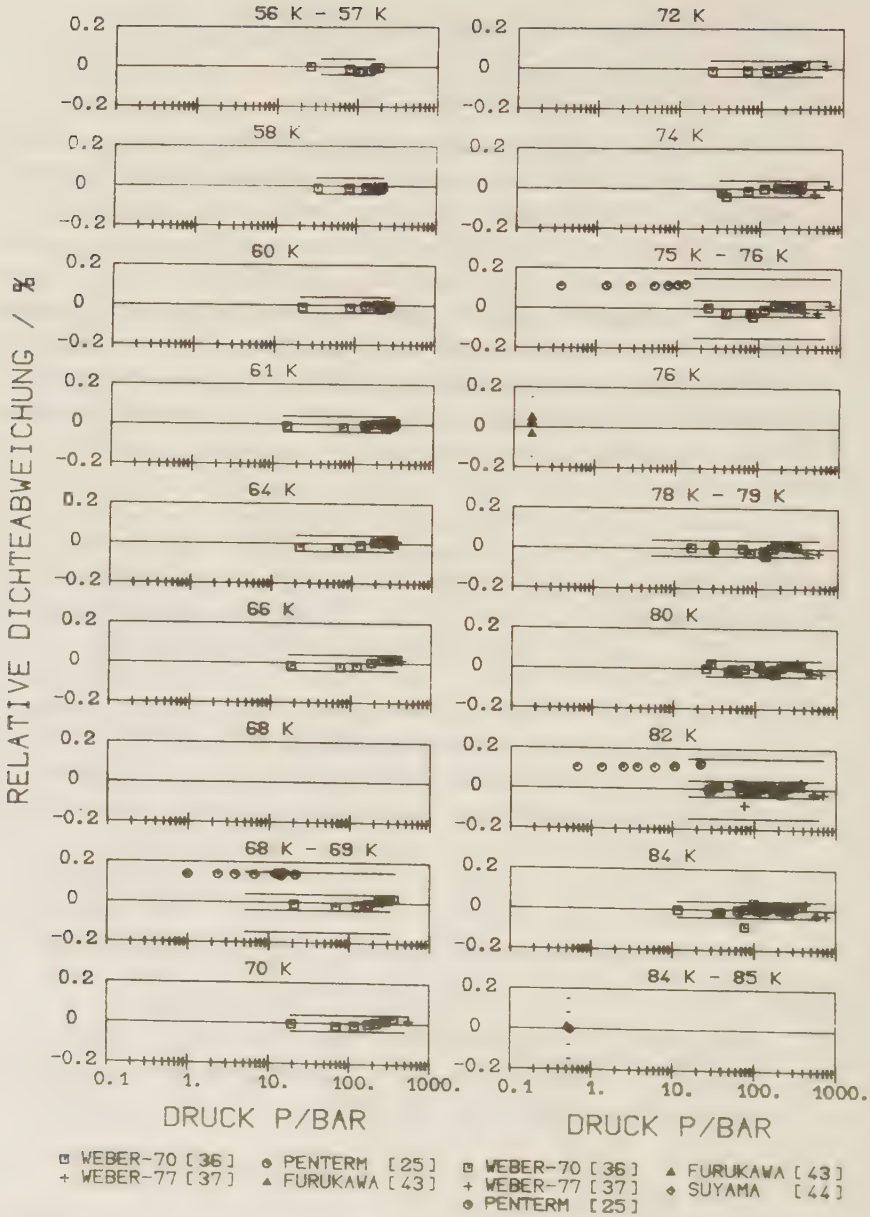

Bild 14a: Dichteabweichungen $\Delta = (\rho_{Mess} - \rho_{Gl.(8.6)})/\rho_{Mess}$ von den ausgewählten p,ρ,T-Meßwerten. Die Linien geben die Meßunsicherheit $3\sigma_{\rho,ges}$ an (innere Linien: Weber [36,37], äußere Linien: Pentermann und Wagner [25])

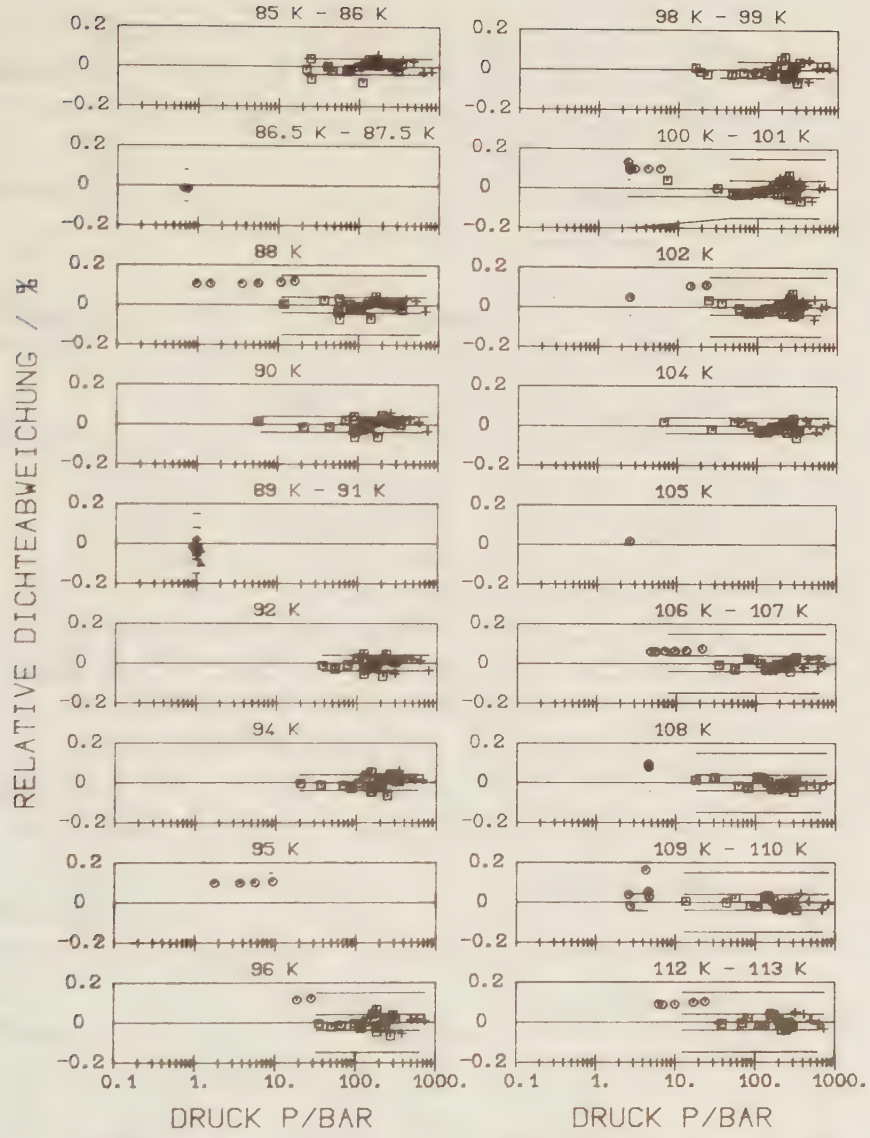

Bild 14b: Dichteabweichungen $\Delta_\rho = (\rho_{Mess} - \rho_{Gl.(8.6)})/\rho_{Mess}$ von den ausgewählten p,ρ,T-Meßwerten. Die Linien geben die Meßunsicherheit $\pm\sigma_{\rho,ges}$ an (innere Linien: Weber [36,37], äußere Linien: Pentermann und Wagner [25])

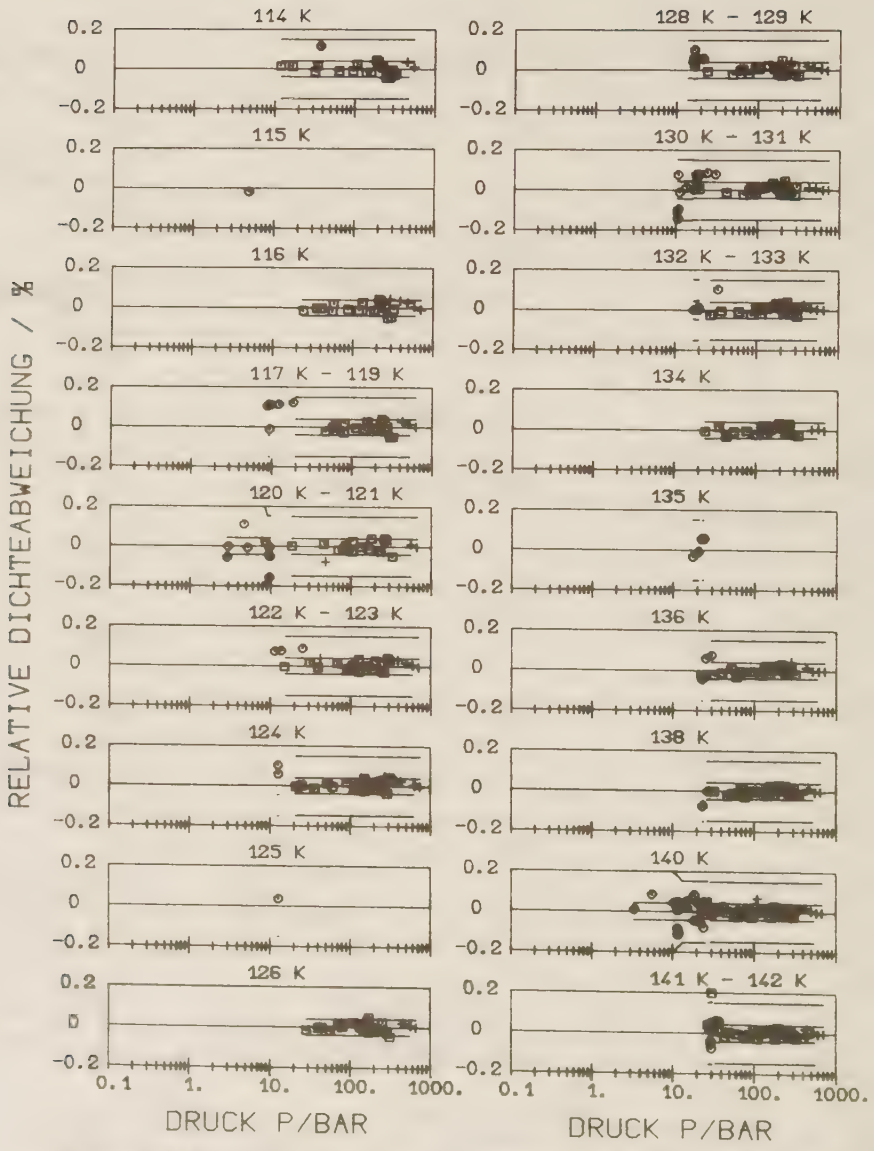

Bild 14c: Dichteabweichungen $\Delta = (\rho_{Mess} - \rho_{Gl.(8.6)})/\rho_{Mess}$ von den ausgewählten T-M-Werten. Die Linien geben die Meßunsicherheit $3\sigma_{\rho,ges}$ an (innere Linien: Weber [36,37], äußere Linien: Pentermann und Wagner [25])

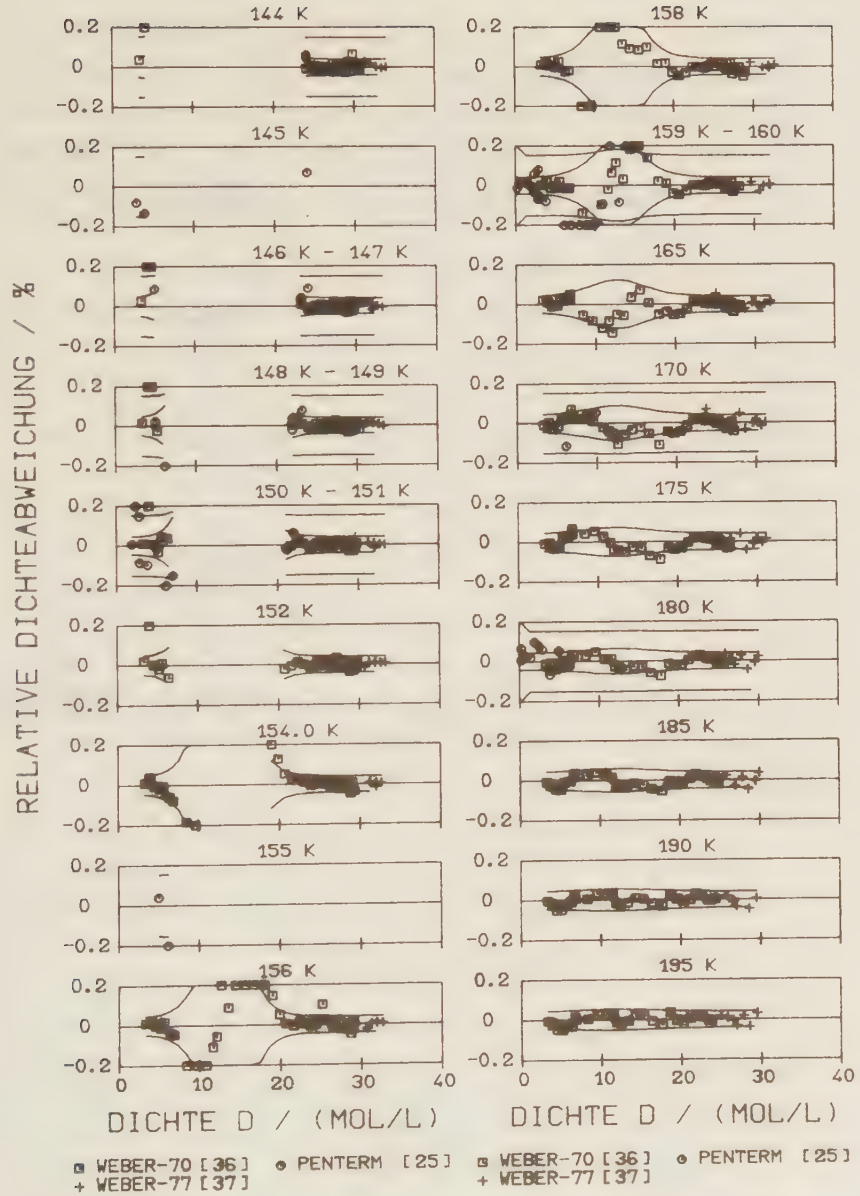

Bild 14d: Dichteabweichungen $\Delta_\rho = (\rho_{Mess} - \rho_{Gl.(8.6)}) / \rho_{Mess}$ von den ausgewählten p,ρ,T-Meßwerten. Die Linien geben die Meßunsicherheit $3\sigma_{\rho,ges}$ an (innere Linien: Weber [36,37], äußere Linien: Pentermann und Wagner [25])

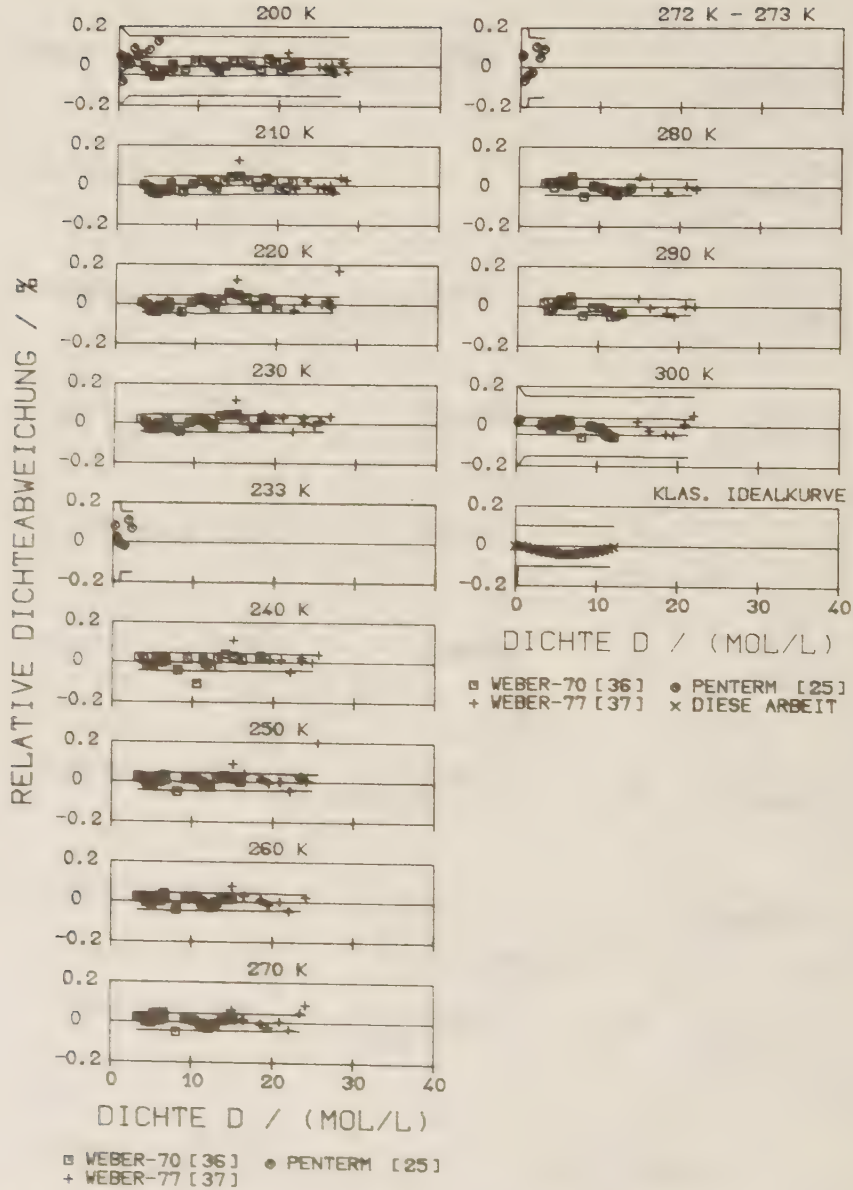

Bild 14e: Dichteabweichungen $\Delta = (\rho_{Mess} - \rho_{GL(8.6)}) / \rho_{Mess}$ von den ausgewählten p,ρ,T-Meßwerten. Die Linien geben die Meßunsicherheit $\pm \rho_{ges}$ an. Innere Linien: Messunsicherheit [36,37], äußere Linien: Penterm und Wagner [25])

9.1.2. Die Wiedergabe der Phasengrenzkurven

In Bild 15 sind für Dampfdruck, Siede- und Taudichte die relativen Abweichungen der neuen Gleichung dargestellt. Dazu wurde für die Temperatur eines jeden Meßpunktes der entsprechende Wert der Zustandsgleichung ohne Anwendung von Hilfsgleichungen allein durch Auswerten der Phasengleichgewichtsbedingungen ermittelt.

Alle drei Datensätze werden im gesamten Bereich der Phasengrenze innerhalb der Meßunsicherheit dargestellt. Die sehr erhebliche Verbesserung in der Darstellung der Sättigungskurven ist aus den bereits in Tabelle 19 aufgeführten jeweiligen mittleren relativen Fehlern verschiedener Zustandsgleichungen zu erkennen. In Bild 15 zeigt sich auch, daß die Sättigungsdichten selbst oberhalb von 150 K sehr gut erfaßt werden. Während bisherige Gleichungen in diesem Bereich extreme Abweichungen von 5 bis über 10 % aufweisen, treten bei der neuen Gleichung erst 39 mK unterhalb der kritischen Temperatur Sättigungsdichtefehler auf, die zwischen 1 und 2 % liegen.

Bei der Anpassung der neuen Zustandsgleichung wurde die "indirekte Methode", vgl. Abschn. 3.2, gewählt, bei der die drei Phasengleichgewichtsbedingungen des thermischen, mechanischen und stofflichen Gleichgewichts nur entkoppelt berücksichtigt werden können. Wie die hier erreichte Qualität der Anpassung beweist, hat dies jedoch keine nachteiligen Folgen für die Darstellung der Phasengrenzkurven. Aus dieser Sicht ist die Anwendung der korrekteren,aber erheblich komplizierteren "direkten Methode" zur Berücksichtigung der gekoppelten Phasengleichgewichtsbedingungen nicht in jedem Falle erforderlich.

9.1.3. Das Verhalten im kritischen Gebiet

Die Wiedergabe der orthobaren Dichten im kritischen Gebiet und die Darstellung des kritischen Punktes selbst stellen besonders strenge Beurteilungskriterien für eine Zustandsgleichung dar. In Bild 16 ist das Verhalten der neuen Gleichung für die Umgebung des kritischen Punktes veranschaulicht.

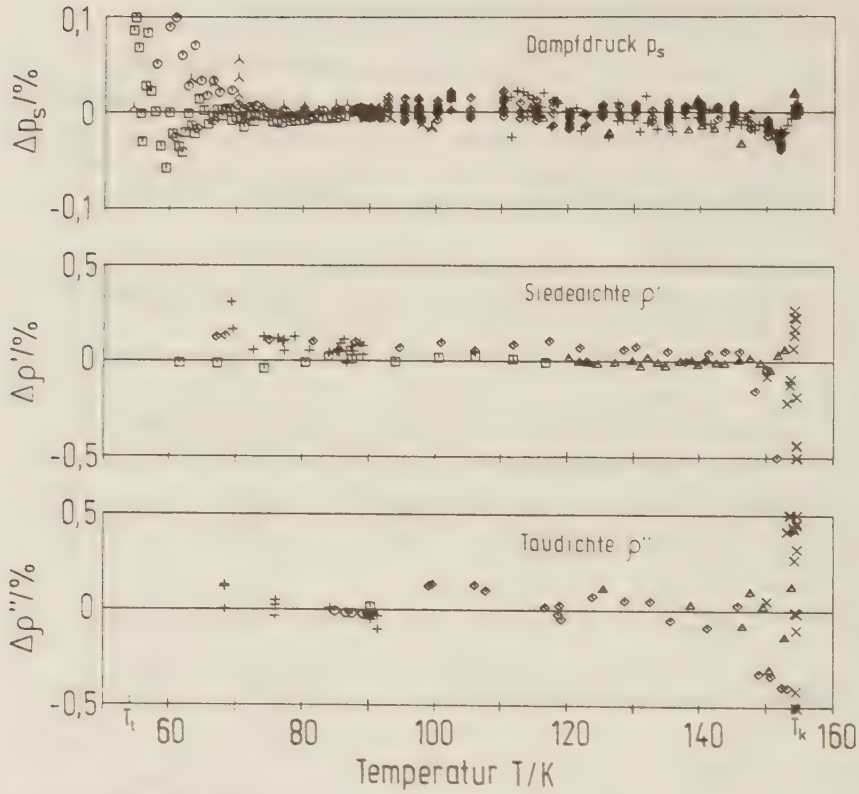

Bild 15: Relative Abweichungen Δy auf den Phasengrenzkurven

$$\Delta y = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^{M} (y_{Mess,m} - y_{Gl.(8.6)}) / y_{Mess,m}$$

mit N = Anzahl der Meßwerte
für $y = \rho'$, ρ'', p_s.

Dampfdruck : ✦ Hoge [47], ▲ Weber [36], ◇ Wagner et al. [24], □ , ⊙ Ancsin [32], ⅄ Tiggelman [33], × Mochizuki [34].

Siededichte: ▲ Weber [36], × Weber [35], ⊙ Pool [49], ✦ Baly [48], ⊡ berechnet aus [36] von Pentermann [38], ◇ Pentermann und Wagner [25].

Taudichte : ▲ Weber [36], × Weber [35], ◇ Pentermann und Wagner [25], ✦ berechnet aus [49], ⊙ berechnet aus [44], ⊡ berechnet aus [42], Y berechnet aus [41].

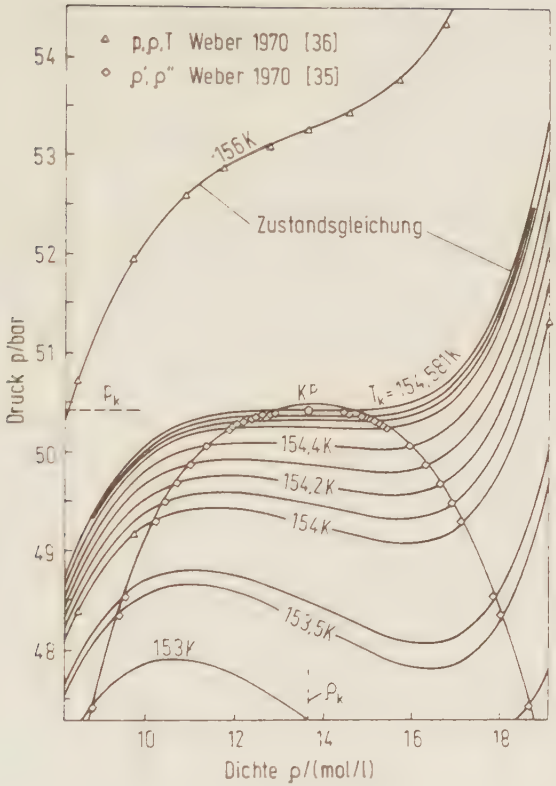

Bild 16: Verhalten der Gleichung (8.6) im kritischen Gebiet

In diesem p,ρ-Diagramm sind für den Temperaturbereich von $T \approx T_k \pm 1{,}5$ K alle Meßwerte sowie die Isothermenverläufe der Zustandsgleichung und die allein aus den Phasengleichgewichtsbedingungen ermittelte Phasengrenzkurve eingezeichnet. In allen Bereichen ist eine gute Darstellung der Meßwerte gewährleistet; auch die orthobaren Dichten werden bis dicht an den kritischen Punkt heran sehr gut wiedergegeben.

Der aus der Bedingungsgleichung

$$\frac{\partial p}{\partial \rho} = \frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2} = 0 \qquad (9.1)$$

bestimmte kritische Punkt der Zustandsgleichung hat die Zustandswerte

$$T_{k,Gl.(8.6)} = 154{,}620\,K$$

$$p_{k,Gl.(8.6)} = 50{,}509\,bar$$

$$\rho_{k,Gl.(8.6)} = 14{,}04\,mol/\ell \qquad (9.2)$$

Der kritische Punkt liegt also um 39 mK zu hoch. Hier wird der positive Effekt der nur im kritischen Gebiet wirksamen drei Exponentialfunktionen der neuen Gleichung deutlich. Zustandsfunktionen der herkömmlichen BWR-Form zeigen Abweichungen im kritischen Punkt, die zwischen 0,3 und 0,7 K liegen.

9.1.4. Der Vergleich mit nicht angepaßten Zustandsgrößen

9.1.4.1. Schallgeschwindigkeit

In einigen Zustandsbereichen liegen isotherme Schallgeschwindigkeitsmessungen vor, vgl. Bild 3b. Die Abweichungen der neuen Gleichung von diesen Meßdaten sind in Bild 17a bis b dargestellt. Es zeigt sich, daß die Daten - obwohl sie bei der Anpassung nicht berücksichtigt worden sind - ebensogut wiedergegeben werden, wie durch Zustandsgleichungen, die an diese Werte angepaßt wurden.

9.1.4.2. Isochore Wärmekapazität

Die Abweichungen von diesen ebenfalls nicht angepaßten Meßwerten zeigt Bild 18. Auch hier gilt, daß die Wiedergabe nicht hinter der von angepaßten Funktionen zurücksteht.

Auf den Isochoren 13,1 bis 23,1 mol/ℓ sind für die jeweils niedrigsten Temperaturen, die der kritischen sehr nahe sind, systematische Abweichungen vorhanden. Die sehr hohen Parameterwerte im Temperaturteil der Exponentialfunktionen, vgl. Gl.(8.6), rufen in den zur c_v-Berechnung erforderlichen 2. Ableitungen nach der Temperatur in unmittelbarer Nähe vom kritischen Punkt falsche Tendenzen im c_v-Verlauf hervor. Versuche, diese Tendenzen zu beseitigen, indem der Ursprung der Exponentialfunktionen auf leicht unterkritische Temperaturen verschoben wird, um so die starken Änderungen in den zweiten Ableitungen ins Zweiphasengebiet zu verlagern, haben nicht zu dem gewünschten Erfolg geführt.

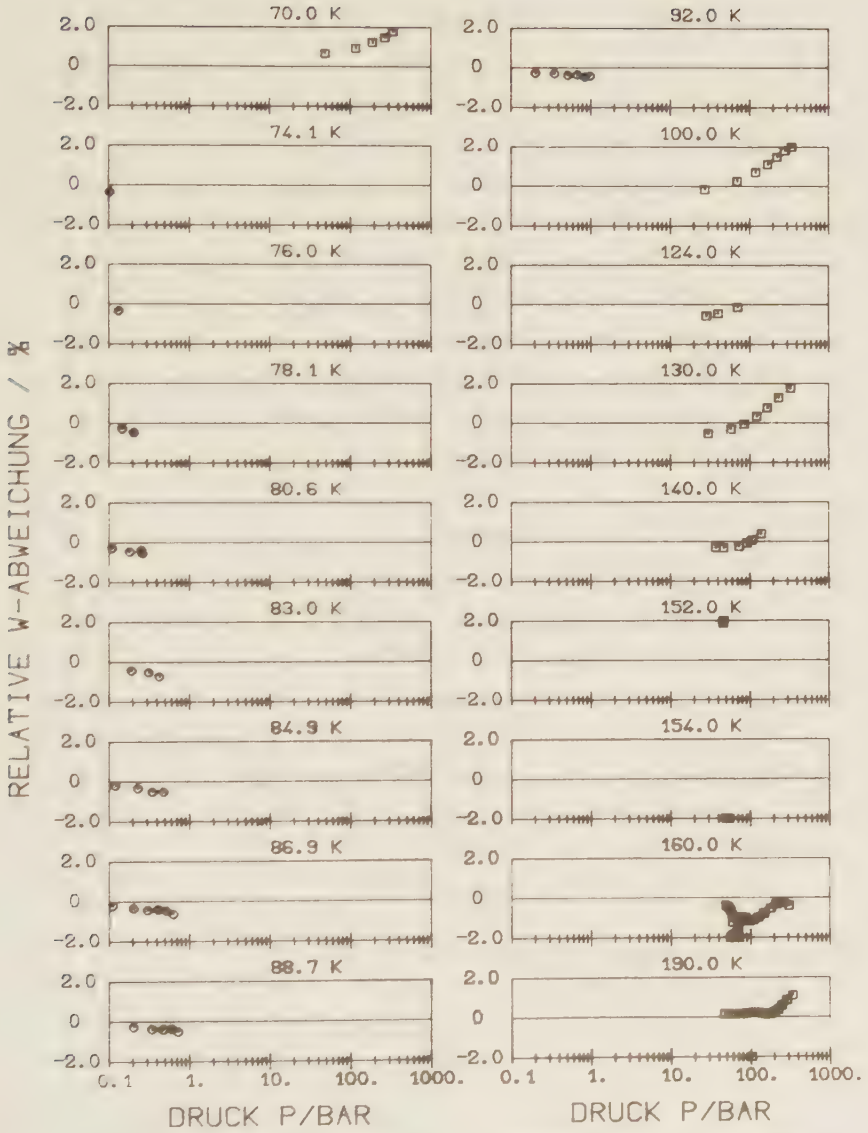

Bild ... Relative Abweichungen $\Delta w=(w_{Mess}-w_{Gl.(3.6)})/w_{Mess}$ von den ausgewerteten Meßwerten der Schallgeschwindigkeit

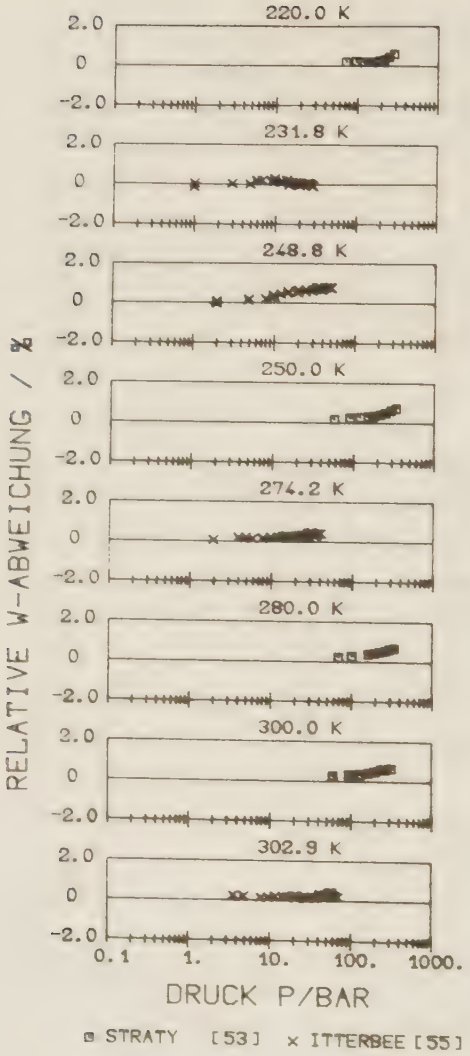

Bild 17b: Relative Abweichungen $\Delta w = (w_{Mess} - w_{Gl.S.t.}) / w_{Mess}$ von den ausgewählten Meßwerten der Schallgeschwindigkeit

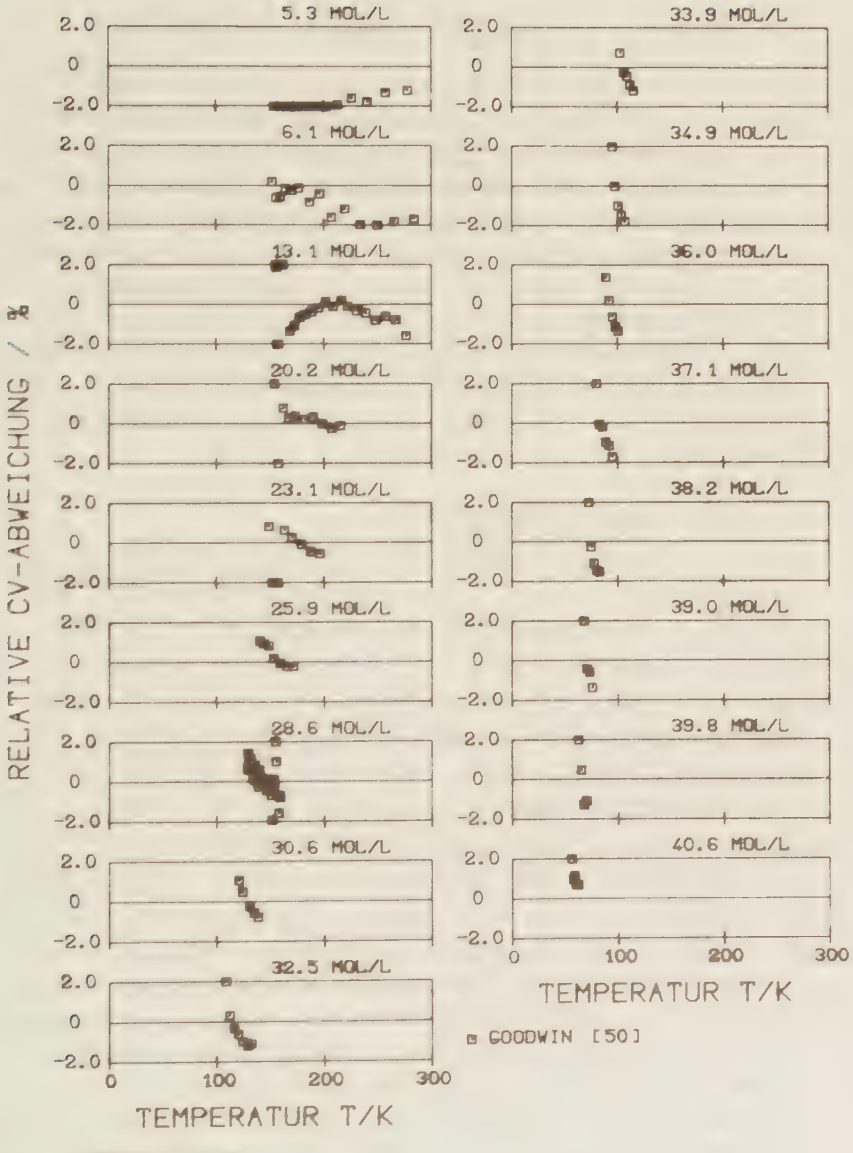

Bild 18: Relative Abweichungen $\Delta c_v = (c_{v,Mess} - c_{v,Gl.(8.6)}) / c_{v,Mess}$ von den ausgewählten Meßwerten der isochoren Wärmekapazität

9.2. Diskussion der funktionalen Formen der neuen Gleichung

Mit Hilfe der evolutionären Optimierungsmethode konnten in der Qualität der funktionalen Darstellung des Zustandsverhaltens wesentliche Verbesserungen erreicht werden, vgl. Bild 12. Dies gelang durch die Bestimmung möglichst effektiver Funktionsterme. Dennoch ist festzustellen, daß die angestrebte Qualität 31 Koeffizienten erfordert, und jede Verringerung der Termenanzahl zu Qualitätseinbußen führt. Eine weitere Reduktion der Termenzahl wird nur möglich sein, wenn grundsätzlich geeignetere Funktionsformen gefunden werden. Die Suche solcher Formen ist ein sehr komplexes Problem; sie ist auch auf die genaue Analyse der bisherigen Funktionsformen, ihre Wirkung und Mängel angewiesen. In diesem Zusammenhang sind aus den vorliegenden Untersuchungen die folgenden Punkte von Bedeutung.

Darstellung der Virialkoeffizienten

Für praktische Rechnungen ist erstrebenswert, im Rahmen einer Zustandsgleichung, die im gesamten fluiden Bereich gelten soll, auch eine korrekte Darstellung der Temperaturfunktionen B(T) und C(T) für den zweiten und dritten Virialkoeffizienten zu erhalten. Im Bereich niedriger Dichten brauchte dann nur mit einer reduzierten und zur Gesamtgleichung konsistenten Form gerechnet werden. Eingehende Untersuchungen im Rahmen der Ansatzwahl haben jedoch gezeigt, daß eine solche Zustandsbebeschreibung wenig sinnvoll ist. Der Grund liegt vor allem im C(T)-Verlauf, der nach Durchlaufen eines Maximums bei sinkenden Temperaturen zu stark negativen Werten abfällt. Dadurch nimmt die resultierende Zustandsebene

$$\Delta K = K - (B + C\rho) = \Delta K(\rho,T) \qquad (9.3)$$

bei tiefen Temperaturen im Bereich der Flüssigkeit gegenüber den übrigen Bereichen extreme Strukturen mit großen Anstiegen an. Eine genaue Darstellung dieser Zustandsfläche ist erheblich komplizierter als es ohne Berücksichtigung der Virialkoeffizienten-Strukturen der Fall ist. Deshalb wurde auf die implizite Darstellung der Virialkoeffizienten bei der Entwicklung der neuen Zustandsgleichung verzichtet und in einer getrennten Untersuchung eine gesonderte Gleichung für den Bereich niedriger Dichten entwickelt, vgl. Ewers und Wagner [81].

Wirkung der BWR-Terme

In diesem Zusammenhang hat sich auch gezeigt, daß bei den Funktionsformen vom BWR-Typ der negative Teil im C(T)-Verlauf allein mit Hilfe der mit $\exp(-\delta^2)$ multiplizierten Terme erreicht wird. Aufgrund der Struktur dieser Terme wird ihr Beitrag durch $\exp(-\delta^2)$ für hohe Dichten auf Null reduziert, so daß im Gegensatz zur Virialform die Auswirkungen der jeweiligen Temperaturglieder auf das Flüssigkeitsgebiet modifiziert, reduziert oder gar vermieden werden. In diesem Verhalten kann auch eine Bestätigung dafür gesehen werden, daß die BWR-Terme gegenüber den reinen ρ,T-Polynomen im wesentlichen zu einer günstigeren Darstellung im Bereich des Phasenüberganges beitragen.

Weitere Funktionsformen

In die Optimierung funktionaler Ansätze durch die EOM wurde u.a. die Funktionsform

$$\zeta = \frac{a\delta^{\alpha}}{b\,\delta^{i}+1} \qquad (9.4)$$

für die freie Energie einbezogen. Diese Funktion besitzt aufgrund ihrer Struktur bei geeigneter Wahl der Parameter b und i eine sehr große Flexibilität im mittleren und hohen Dichtebereich. Für kleine Dichten besitzt sie die Asymptote Null. Bei Optimierungen, für die der allgemeine funktionale Ansatz (7.1) um diese Funktionsform erweitert wurde, ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede in der Qualität der optimierten Gleichungen gegenüber den zuvor dargestellten Ergebnissen. Dies läßt bezüglich der BWR-Form den Schluß zu, daß diese Form zwar gegenüber den reinen Polynomen eine spürbare Verbesserung der Darstellung des Zustandsverhaltens liefert, daß aber auch mit anderen nicht aus Produkten von Temperatur und Dichtepotenzen bestehenden Funktionen ähnliche Effekte erzielt werden können.

10. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Methode zur Optimierung funktionaler Ansätze für empirische Zustandsgleichungen entwickelt. Ausgehend von wesentlichen Prinzipien der biologischen Evolution wurde eine evolutionäre Optimierungsmethode (EOM) aufgestellt, mit der eine effektive Optimierung der Struktur von Zustandsgleichungen möglich ist.

Mit Hilfe der neuen Strategie können aus umfassenden allgemeinen funktionalen Ansätzen weitgehend objektiv jene Terme bestimmt werden, die zur Darstellung der allein meßtechnisch erfaßten Zusammenhänge am besten geeignet sind.

Die EOM wurde mit Erfolg bei der Aufstellung einer Fundamentalgleichung für Sauerstoff angewandt. Als Funktionsformen des allgemeinen Ansatzes wurden zunächst reine Temperatur- Dichte Polynome und Funktionen vom BWR-Typ verwendet. In beiden Gleichungsformen wurden auch Terme mit nicht ganzzahligen T-Potenzen eingesetzt. Darüber hinaus wurde eine speziell im kritischen Gebiet wirksame Funktionsform entwickelt und in die Ansatzoptimierung einbezogen. Die resultierende Zustandsgleichung (8.6) gilt im gesamten homogenen und heterogenen Zustandsbereich für Temperaturen bis $T \simeq 400\,K$ und Drücken bis $p = 818\,bar$. Sie zeichnet sich vor allem durch eine wesentlich verbesserte Darstellung des kritischen und überkritischen Zustandsbereiches und der Phasengrenzkurven aus.

Die Phasengrenzkurve wird innerhalb der Meßunsicherheit bis direkt an den kritischen Punkt korrekt erfaßt; der Fehler in der Darstellung des kritischen Punktes beträgt nur 39 mK. Die allein anhand der thermischen Zustandsgrößen entwickelte Zustandsgleichung in der Darstellung der nicht angepaßten Daten der Schallgeschwindigkeit und der spezifischen Wärmekapazität weist die gleichen Qualitäten auf wie die Gleichungen vom BWR-Typ, die auch an diese Daten angepaßt worden sind. Allein sehr nah am kritischen Punkt weisen die Funktionswerte für die spezifische Wärmekapazität falsche Tendenzen auf.

Der Vergleich des optimierten funktionalen Ansatzes mit bisherigen Zustandsgleichungen beweist die Effektivität der Optimierung der Struktur empirischer Gleichungen. Mit der evolutionären Optimierungsmethode

steht dazu eine geeignete Strategie zur Verfügung. Werden über die hier gewählten Funktionsformen hinaus neue geeignete Ansatzformen für den allgemeinen Ansatz entwickelt, können weitere Fortschritte auf dem Gebiet empirischer Zustandsgleichungen erzielt werden.

11. Literaturverzeichnis

[1] *Barker, J.A., Henderson, D.:* What is "liquid"? Understanding the states of matter. Reviews of Modern Physics 1976.

[2] *Gubbins, K.E.:* Some uses of statistical Thermodynamics in Phase Equilibria and Fluid Properties in the chemical Industry. 2nd International Conference Berlin (West) 1980. Proceedings, Part II, Manuscripts of Invited papers, Dechema. (Ed.) Frankfurt/Main 1980, 623/640.

[3] *Carnahan, N.F., Starling, K.E.:* Intermolecular Repulsions and the Equation of State for Fluids. AIChE, J. 18 (1972), 1184.

[4] *Peret, S., Prausnitz, J.M.:* Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules. AIChE, J. 21 (1975), 6, 1123/1130.

[5] *Haar, L., Gallagher, J., Kell, G.S.:* Thermodynamic Properties for fluid water in water and steam. Their Properties and Current Industrial Applications. Editions: Straub, J., Schaffler, K.. Proceedings of the 9th ICPS, München 1979, Pergamon Press 1980.

[6] *Van der Waals, J.D.:* Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Diss. Univ. Leiden 1873. Deutsche Übersetzung, 2. Auflage, Leipzig 1899.

[7] *Redlich, O., Kwong, J.N.S.:* On the thermodynamic of solutions. V: An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. Chem. Rev. 44 (1949), 233/244.

[8] *Benedict, M., Webb, G.B., Rubin, L.C.:* An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures. I Methane, ethane, propane and n-butane. J. Chem. Phys. 8 (1940), 334/345.

[9] *Strobridge, T.R.:* The Thermodynamic Properties of Nitrogen from 64 to 300 K between 0.1 and 200 Atmospheres. NBS Techn. Note 129 (1962).

[10] *Bender, E.:* Equations of State Exactly Representing the Phase Behaviour of Pure Substances. Proc. Fifth Symposium on Thermophysical Properties. Amer. Soc. Mech. Engrs., New York (1970). 227/235.

[11] *Jacobsen, R.T.:* The Thermodynamic Properties of Nitrogen from 65 to 2000 K with Pressures to 10,000 Atmospheres. Ph. D. Thesis, Washington State University, Pullman, Washington (1972).

[12] *Pollak, H.:* Die thermodynamischen Eigenschaften von Wasser- dargestellt durch eine kanonische Zustandsgleichung für die fluiden homogenen und heterogenen Zustände bis 1200 Kelvin und 3000 bar, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1974.

[13] *Stewart, R.B., Jacobsen, R.T.:* A Thermodynamic Property Formulation for Oxygen for Temperatures from 55 K to 300 K and Pressures to 34 MPa. Proc. Seventh Symposium on Thermophysical Properties, A. Cezairliyan, Ed., Amer. Soc. Mech. Engrs. New York (1977), 549/563.

[14] *Wagner, W.:* Eine mathematisch statistische Methode zum Aufstellen thermodynamischer Gleichungen - gezeigt am Beispiel der Dampfdruckkurve reiner fluider Stoffe, Fortschr.-Ber. VDI-Z., Reihe 3, Nr. 39, 1974.

[15] *Wagner, W.:* A New Correlation Method for Thermodynamic Data Applied to the Vapour-Pressure Curve of Argon, Nitrogen and Water, IUPAC Thermodynamic Tables Project Centre, PC/T15, London, 1977.

[16] *Bevington, P.R.:* Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw-Hill Book Company, New York 1969.

[17] *Angus, S.:* Guide to the Correlation of Experimental Thermodynamic Data on Fluids, First Draft. IUPAC Thermodynamic Tables Project Centre, May 1975.

[18] *McCarty, R.D.:* Determination of Thermodynamic Properties from the Experimental P-V-T Relationships, in Experimental Thermodynamics. Volume II: Experimental Thermodynamics of non-reacting Fluids, Le Neindre, B., Vodar, B., Butterworths, London 1975.

[19] *Sachs, L.:* Statistische Auswertungsmethoden, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1972.

[20] *Ahrendts, J., Baehr, H.D.:* Die direkte Verwendung von Meßwerten beliebiger thermodynamischer Zustandsgrößen zur Bestimmung kanonischer Zustandsgleichungen. Forsch. Ing.-Wes., 45 (1979), 1/36.

[21] *Ahrendts, J., Baehr, H.D.:* Die Anwendung nichtlinearer Regressionsverfahren bei der Aufstellung thermodynamischer Gleichungen. Forsch.Ing.-Wes., 45 (1979), 51/56.

[22] *Wagner, W.:* Eine thermische Zustandsgleichung zur Berechnung der Phasengleichgewichte flüssig-gasförmig für Stickstoff, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1970.

[23] *Wagner, W.:* A Method to Establish Equations of State Exactly Representing all Saturated State Variables - Applied to Nitrogen. Cryogenics, 12 (1972), 214/221.

[24] *Wagner, W., Ewers, J., Pentermann, W.:* New vapour-pressure measurements and a new rational vapour-pressure equation for oxygen. J. Chem. Thermodynamics, 8 (1976), 1049/1060.

[25] *Pentermann, W., Wagner, W.:* New pressure-density-temperature measurements and new rational equations for the saturated liquid and vapour densities of oxygen. J. Chem. Thermodynamics, 10 (1978), 1161/1172.

[26] *Stein, W.A.:* Methoden zum Aufstellen von Zustandsgleichungen für reine fluide Stoffe. Diss. TH Braunschweig 1965.

[27] *Ahrendts, J., Baehr, H.D.:* Die thermodynamischen Eigenschaften von Ammoniak. VDI-Forschungshefte 596, VDI-Verlag, Düsseldorf 1979.

[28] *Bedford, R.E., Durieux, M., Muijlwijk, R., Barber, C.R.:* Relationships between the International Practical Temperature Scale of 1968 and the NBS-55, NPL-61, PRMI-54, and psu-54 temperature scales in the range from 13, 81 to 90, 188K. Metrologia 5 (1969), 47/49.

[29] *Bedford, R.E., Kirby, C.G.M.:* Notes on the application of the International Temperature Scale of 1968. Metrologia 5 (1969), 83/87.

[30] *Hust, J.G.:* A compilation and historical review of temperature scale differences. Cryogenics 9 (1969), 443/455.

[31] *Barber, C.R.:* The International Practical Temperature Scale of 1968. Metrologia, 5 (1969), 2,35/44.

[32] *Ancsin, J.:* Vapour Pressure Scale of Oxygen. Can. J. Phys. 52 (1974), 2305/2312, and Priv. Communication 1976.

[33] *Tiggelmann, J.L.:* Low Temperature Platinum Thermometry and Vapour Pressures of Neon and Oxygen. D. Thesis, University of Leiden 1973.

[34] *Mochizuki, T., Sawada, S., Takahashi, M.:* Reproducibility of the Boiling Point of Oxygen and Its Pressure-Temperature Relation near 1 Atmosphere. Jap. J. Appl. Phys. 8 (1969), 488/495, and Priv. Communication 1976.

[35] *Weber, L.A.:* Density and Compressibility of Oxygen in the Critical Region. Phys. Rev. A, 2 (1970), 2379/2388.

[36] *Weber, L.A.:* P-V-T, Thermodynamic and Related Properties of Oxygen from the Triple Point to 300 K and Pressures to 33 MN/M^2. J. Res. NBS, 74 A (1970), 93/129.

[37] *Weber, L.A.:* Thermodynamic and Related Properties of Oxygen from the Triple Point to 300 K at Pressures to 1000 bar. NASA Reference Publication 1011, NBS/R 77/865, 1977.

[38] *Fentermann, W.:* Experimentelle Bestimmung thermischer Zustandsgrößen von Sauerstoff. Dissertation TU Braunschweig 1977.

[39] *Stewart, R.B.:* The First International Workshop on Equation of State. Final Report. University of Idaho 1978.

[40] *Wagner, W.:* The Second International Workshop on Equation of State. Report. Ruhr-Universität Bochum 1980.

[41] *Frank, A., Clusius, K.:* Präzisionsmessungen der Verdampfungswärme der Gase O_2, H_2S, PH_3, A, COS, CH_4 und CH_3D. Z. Physical. Chemie Abt. B 42 (1939), 395/421.

[42] *Clusius, K., Konnerts, F.:* Kalorimetrische Messungen der Verdampfungswärme des Sauerstoffs bei normalem Druck sowie des Äthylens und Propylens unterhalb und oberhalb vom Atmosphärendruck. Z. Naturforschung 4a (1949), 117/124.

[43] *Furukawa, G.T., Mc Coskey, R.E.:* The Condensation Line of Air and the Heats of Vaporization of Oxygen and Nitrogen. NBS Techn. Note 2969.

[44] *Suyama, Y., Oishi, J.:* Determination of Vapor Pressure-Temperature Relation of Oxygen Based on Latent Heat Measurements of Normal Boiling Point. Jap. J. Appl. Phys. 15 (1976), 1037/1044.

[45] *Alt, H.:* Ober die Verdampfungswärme des flüssigen Sauerstoffs und flüssigen Stickstoffs und deren Änderung mit der Temperatur. Annalen der Physik. IV. Folge 19 (1906), 739/782.

[46] *Straub, D., Waibel, R., Schaber, A.:* A simple Method for the Calculation of the Second Virial Coefficient of Pure Substances. Wärme- und Stoffübertragung, 4 (1971), 1/8.

[47] *Hoge, J.H.:* Vapor Pressure and Fixed Points of Oxygen and Heat Capacity in the Critical Region. J. Res. NBS., 44 (1950), 321/345.

[48] *Baly, E.C.C., Donnan, F.G.:* The variation with temperature of the surface energies and densities of liquid oxygen, nitrogen, argon and carbon monoxide. J. Chem. Soc. (London), 81 (1902), 907/923.

[49] *Pool, R.A.H., Saville, G., Herrington, T.M., Shields, B.D.C., Staveley, L.A.K.:* Some excess thermodynamic functions for the liquid systems argon + oxygen, argon + nitrogen, nitrogen + oxygen, nitrogen + carbon monoxide. Trans. Faraday Soc. (1962), 1692/1704.

[50] *Goodwin, R.D., Weber, L.A.:* Specific Heats C_v of Fluid Oxygen from the Triple Point to 300 K at Pressures to 350 atmospheres. J. Res. NBS, 73 A (1969), 1, 15/24.

[51] *Stewart, R.B., Jacobsen, R.T.:* Private Mitteilungen 1980.

[52] *Van Dael, W., Van Itterbeek, A., Cops, A., Thoen, J.:* Sound Velocity Measurements in Liquid Argon, Oxygen and Nitrogen. Physica 32 (1966), 3, 611/620.

[53] *Straty, G.C., Younglove, B.A.:* Velocity of Sound in Saturated and Compressed Fluid Oxygen. J. Chem. Thermodyn. 5 (1973), 3, 305/312.

[54] *Van Itterbeek, A., Van Paemel, O.:* Measurements of the Velocity of Sound as a Function of Pressure in Oxygen Gas at Liquid Oxygen Temperatures. Calculation of the Second Virial Coefficient and the Specific Heats, Physica 5 (1938), 7, 593/604.

[55] *Van Itterbeek, A., Zink, J.:* Measurements on the Velocity of Sound in Oxygen Gas under High Pressure. Appl. Sci. Research, 7 A (1958), 375/385.

[56] *Angus, S., Armstrong, B., de Reuck, K.M., Altunin, V.V., Gadetskii, O.G., Chapela, G.A., Rowlinson, J.S.:* International Thermodynamic Tables of the Fluid State-3, Carbon Dioxide, Pergamon Press, 1976.

[57] *Angus, S., de Reuck, K.M., Armstrong, B., Jacobsen, R.T., Stewart, R.B.:* International Thermodynamic Tables of the Fluid State -6, Nitrogen, Pergamon Press, Oxford 1978.

[58] *Angus, S., Armstrong, B., de Reuck, K.M.:* International Thermodynamic Tables of the Fluid State -5, Methane, Pergamon Press, Oxford 1978.

[59] *de Reuck, K.M., Armstrong, B.:* A method of correlation using a search procedure based on a step-wise least-squares technique, and its application to an equation of state for propylene. Cryogenics, 19 (1979), 505/512.

[60] *Draper, N.R., Smith, H.:* Applied regression analysis. John Wiley and Sons, Inc., New York-London-Sydney 1966.

[61] *Hamaker, H.C.:* On multiple regression analysis. Statistica Neederlandica 16 (1962), 31/56.

[62] *Stange, K.:* Angewandte Statistik. Zweiter Teil: Mehrdimensionale Probleme. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1971.

[63] *Wilf, H.S., Kalaton, A.:* Mathematische Methoden für Digitalrechner I. Kapitel 17 von Etroymson, M.A.: Mehrfache Regressionsanalyse. R. Oldenbourg Verlag, München-Wien 1972.

[64] *Wald, A.:* Statistical tneory with engineering applications. John Wiley and Sons, New York 1952.

[65] *Anderson, R.L., Bancraft, T.A.:* Statistical Theory in Research, McGraw-Hill Book Co., New York 1952.

[66] *Moore, P.G.:* Regression as an analytical tool. Appl. Statistics 2 (1962), 106/119.

[67] *Ewers, J.:* Zur Aufstellung von thermodynamischen Gleichungen, Studienarbeit TU Braunschweig 1973.

[68] *Mahrhar, ...:* Strategy in Research: Alternative Methods for Design of Experiments, IRE Trans, EM-8, 1961, 34/40.

[69] *Jarvis, R.A.:* Hybrid Computer Simulation of Adaptive Strategies, Ph. D. Thesis, Univ. Western Australia, März 1968.

[70] *Schwefel, H.P.:* Evolutionsstrategie und numerische Optimierung, Dissertation Technische Universität Berlin 1975.

[71] *Brooks, S.H.:* A comparison of maximum seeking methods 7 (1958), 430/457.

[72] *Box, G.E.P.:* Evolutionary operation: a method for increasing industrial productivity. Appl. Stat. 6 (1957), 81/101.

[73] *Bremermann, H.J.:* Optimization through evolution and recombination, in Self-Organizing Systems 1962, Yovits, Jacobi, Goldstein, editors, Spartan Books, Wash. D.C. 1962.

[74] *Bremermann, H.J.:* Numerical Optimization Procedures Derived from Biological Evolution Processes in Cybernetic Problems in Bionics, Oestereicher, H.L., Moore, D.R., Ed., Gordon and Breach, London 1968.

[75] *Bremermann, H.J., Rogson, M., Salaff, S.:* Search by evolution in Biophysics and Cybernetic Systems, Maxfield, Callahan, and Fogel, editors, Spartan Books, Wash. D.C. 1965, 157/167.

[76] *Rechenberg, I.:* Evolutionsstrategie, Optimierung technischer Systeme nach Prinzipien der biologischen Evolution, problemata 15, Frommann-Holzboog, Stuttgart 1973.

[77] *Levine, R.P.:* Genetik, BLV, Bayerischer Landwirtschaftsverlag, München 1966.

[78] *Prevost, G.:* Genetik, Vieweg-Verlag Braunschweig 1974.

[79] *Stebbins, G.L.:* Evolutionsprozesse, G. Fischer, Stuttgart 1968.

[80] *Stewart, R.B., Jacobsen, R.T.:* Private Mitteilungen 1980.

[81] *Ewers, J., Wagner, W.:* An equation of state for oxygen vapour. Wird veröffentlicht.

[82] *Wagner, W., Ewers, J., Schmidt, R.:* An equation for the ideal-gas heat capacity of molecular oxygen for temperatures from 30 K to 3000 K. Wird veröffentlicht.

[83] *Löffler, H.J.:* Thermodynamik, Bd. 1, Springer-Verlag, Hamburg/ Heidelberg 1969.

12. Anhang

12.1. Das totale Differential der Funktion $\phi(\delta,\tau)$

Für die freie Energie f gilt als Funktion der inneren Energie u, der Entropie s und der Temperatur T

$$f = u - Ts \tag{12.1}$$

und in dimensionsloser Form

$$\frac{f}{RT} = \frac{u}{RT} - \frac{s}{R} . \tag{12.2}$$

Der differentielle Ausdruck dieser Funktion lautet

$$\frac{1}{RT} df = \frac{1}{RT} du - \frac{u}{R} \frac{dt}{T^2} - \frac{1}{R} ds \tag{12.3}$$

Mit dem totalen Differential der Fundamentalgleichung u(s,v)

$$du = Tds - pdv \tag{12.4}$$

folgt aus Gl.(12.3) das totale Differential für f(v,T)

$$\frac{1}{RT} df = - \frac{p}{RT} dv - \frac{u}{RT^2} dT . \tag{12.5}$$

Mit Einführung der normierten Variablen ϕ,δ,τ ergibt sich für das totale Differential der Funktion $\phi(\delta,\tau)$, vgl. Gl.(2.10),

$$d\phi = \frac{p}{RT\rho} \frac{1}{\delta} d\delta + \frac{u}{RT} \frac{1}{\tau} d\tau \tag{12.6}$$

12.2. Herleitung der wichtigsten Zustandsgrößen als Funktion der freien Energie $\phi(\delta,\tau)$

1. Die Enthalpie h als Funktion der inneren Energie u, des Druckes p und der Dichte ρ lautet in dimensionsloser Form

$$\frac{h}{RT} = \frac{u}{RT} + \frac{p}{\rho RT} . \tag{12.7}$$

Verwendet man für u/(RT) die Beziehung (2.12) und für p/(ρRT) Gl.(2.11), so folgt unmittelbar, vgl. Gl.(2.13),

$$\frac{h}{RT} = 1 + \tau\left(\frac{\partial\phi^{o,\tau}}{\partial\tau} + \frac{\partial\phi^{r}}{\partial\tau}\right) + \delta\left(\frac{\partial\phi^{r}}{\partial\delta}\right) . \qquad (12.8)$$

2. Für die Entropie s folgt aus Gl.(12.2)

$$\frac{s}{R} = \frac{u}{RT} - \frac{f}{RT} . \qquad (12.9)$$

Mit Gl.(2.12) und Gl.(2.9) folgt die Berechnungsvorschrift, vgl. Gl.(2.14),

$$\frac{s}{R} = \tau\left(\frac{\partial\phi^{o,\tau}}{\partial\tau} + \frac{\partial\phi^{r}}{\partial\tau}\right) - \phi^{o,\tau} - \ln\frac{\delta}{\delta_o} - \phi^{r} . \qquad (12.10)$$

3. Die freie Energie g lautet als Funktion der Enthalpie h, der Temperatur T und der Entropie s in dimensionsloser Form

$$\frac{g}{RT} = \frac{h}{RT} - \frac{s}{R} . \qquad (12.11)$$

Durch Einsetzen der Gln. (12.8) und (12.10) folgt, vgl. Gl.(2.15),

$$\frac{g}{RT} = 1 + \phi^{o,\tau} + \ln\frac{\delta}{\delta o} + \phi^{r} + \delta\frac{\partial\phi^{r}}{\partial\delta} . \qquad (12.12)$$

4. Für die isochore Wärmekapazität c_v gilt

$$\frac{c_v}{R} = \frac{1}{R}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_\rho . \qquad (12.13)$$

Mit den normierten Variablen τ und δ gilt:

$$\frac{c_v}{R} = -\frac{\tau^2}{RT_k}\left(\frac{\partial u}{\partial\tau}\right)_\delta . \qquad (12.14)$$

Wird die innere Energie nach Gl.(2.12)

$$u = RT_k\left(\frac{\partial\phi^{o,\tau}}{\partial\tau} + \frac{\partial\phi^{r}}{\partial\tau}\right) . \qquad (12.15)$$

berücksichtigt, folgt aus Gl.(12.14), vgl. Gl.(2.16),

$$\frac{c_v}{R} = -\tau^2\left(\frac{\partial^2\phi^{o,\tau}}{\partial\tau^2} + \frac{\partial^2\phi^{r}}{\partial\tau^2}\right) . \qquad (12.16)$$

5. Die Differenz zwischen isochorer und isobarer Wärmekapazität lautet, vgl. z.B. Löffler [83], S. 53:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad . \tag{12.17}$$

Mit $\rho = 1/v$ folgt

$$c_p - c_v = -\frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho \quad . \tag{12.18}$$

Aus dem totalen Differential für $p(\rho,T)$ folgt

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho / \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \quad . \tag{12.19}$$

Gl.(12.18) lautet damit

$$c_p - c_v = \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho^2 / \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \quad . \tag{12.20}$$

Für $(\partial p/\partial \rho)_T$ gilt Gl.(2.20); für $(\partial p/\partial T)$ folgt aus Gl.(2.11)

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \rho R \left[1 + \delta \frac{\partial \phi^r}{\partial \delta} + \quad T\delta \frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \delta \partial T}\right] \tag{12.21}$$

und unter Verwendung von τ

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \rho R \left[1 + \delta \frac{\delta \phi^r}{\partial \delta} - \tau\delta \frac{\delta^2 \phi^r}{\partial \delta \partial \tau}\right] \quad . \tag{12.22}$$

Aus Gl.(12.20) folgt nun mit den Gln.(2.20) und (12.22) die Berechnungsvorschrift für die isobare Wärmekapazität, vgl.Gl.(2.17),

$$\frac{c_p}{R} = \frac{c_v}{R} + \frac{\left[1 + \delta \frac{\partial \phi^r}{\partial \delta} - \tau\delta \frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \delta \partial \tau}\right]^2}{1 + 2\delta \frac{\partial \phi^r}{\partial \delta} + \delta^2 \frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \delta^2}} \quad . \tag{12.23}$$

6. Die Schallgeschwindigkeit w folgt aus der Beziehung, vgl. Löffler [83],

$$w^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s = -v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \quad , \tag{12.24}$$

wobei sich für $(\partial p/\partial \rho)_s$ nach den Regeln der Differentialrechnung folgende Beziehung ergibt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\frac{\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p}{\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v} = -\frac{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v} \quad . \tag{12.25}$$

Da

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \quad , \tag{12.26}$$

sowie

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \tag{12.27}$$

und $$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p / \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_\rho = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \tag{12.28}$$

ist, folgt für Gl.(12.25):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s = \left(\frac{c_p}{c_v}\right)\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T . \tag{12.29}$$

Damit ergibt sich aus Gl.(12.24) die Beziehung

$$w^2 = -v^2 \frac{c_p}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{c_p}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \quad . \tag{12.30}$$

Mit den Gln.(2.16),(12.23) und (2.20) ergibt sich hieraus die Schallgeschwindigkeit als Funktion der freien Energie, vgl. Gl.(2.18),

$$w^2 = 1 + 2\delta \frac{\partial \phi^r}{\partial \delta} + \delta^2 \frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \delta^2} - \frac{\left(1 + \delta \frac{\partial \phi^r}{\partial \delta} - \delta\tau \frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \delta \partial \tau}\right)^2}{\tau^2 \left(\frac{\partial^2 \phi^{o,\tau}}{\partial \tau^2} + \frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \tau^2}\right)} \quad . \tag{12.31}$$

12.3. Die Berechnung der Varianzen für die Anpassung von p,ρ,T-Daten und Maxwellkriterium

In Tabelle 2 sind für die wichtigsten Datensätze die Berechnungsvorschriften für die Varianzen der indirekten simultanen Anpassung einer Fundamentalgleichung $\phi(\delta,\tau)$ zusammengestellt. Hier soll zunächst die Formel (3.45) zur Berechnung der Varianzen der Fehlerquadrate von p,ρ,T-Daten hergeleitet werden, bei der als Hilfsgleichung, vgl. Abschn. 3.1, eine p-explizite thermische Zustandsgleichung verwendet werden kann. Anschließend soll die zur Anpassung des Maxwellkriteriums verwendete Varianzberechnung begründet werden.

1. Die Varianzberechnung für die p,ρ,T-Daten-Anpassung

Sie erfolgt nach Gl.(3.44) aus Tabelle 2. Die Verwendung einer p-expliziten thermischen Zustandsgleichung als Hilfsgleichung für die Varianzberechnung erfordert eine Berechnungsvorschrift, die in folgender Weise aus Gl.(3.44) abzuleiten ist.

Der Varianzanteil aus dem Dichtemeßfehler beträgt in Gl.(3.44)

$$\left(\frac{\partial\psi_{1,m}}{\partial\rho}\right)^2\sigma^2_{\rho,m} = \left[\rho_m^{-2} - \frac{2p_m}{\rho^3 RT} - \frac{1}{\rho_k}\phi^r_\delta\right]^2\sigma^2_{\rho,m} \quad . \tag{12.32}$$

Wird für die Varianzberechnung angenommen, daß eine Hilfsgleichung in erster Näherung den wahren Zusammenhang darstellt, vgl.Abschn. 3.1, kann in Gl.(12.32) für den Meßwert p_m auch der Funktionswert nach Gl.(2.11) eingesetzt werden. Damit folgt aus Gl.(12.32)

$$\left(\frac{\partial\psi_{1,m}}{\partial\rho}\right)^2\sigma^2_{\rho,m} = \left[-\rho_m^{-2} - \frac{2}{\rho_m\rho_k}\phi^r_\delta - \frac{1}{\rho_k}\phi^r_{\delta\delta}\right]^2\sigma^2_{\rho,m} \, . \tag{12.33}$$

Wie die Ableitung der Gl.(2.11) nach ρ zeigt, vgl.Gl.(2.20), ist der Klammerdruck in Gl.(12.33) identisch mit der um ρ^2RT reduzierten Ableitung $\partial p/\partial\rho$. Also gilt für den Varianzanteil aus dem Dichtefehler auch

$$\left(\frac{\partial\psi_{1,m}}{\partial\rho}\right)^2\sigma^2_{\rho,m} = \left[\frac{1}{\rho_m^2 RT_m}\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)\right]^2\sigma^2_{\rho,m} \quad . \tag{12.34}$$

In analoger Weise folgt für den Varianzanteil aus dem Temperaturmeßfehler der Gl.(3.44)

$$\left(\frac{\partial\psi_{1,m}}{\partial T}\right)^2\sigma^2_{T,m} = \left[\frac{-p_m}{\rho_m^2 RT_m^2} - \frac{1}{\rho_k T_m}\phi^r_{\delta\tau}\right]^2\sigma^2_{T,m} \tag{12.35}$$

die Beziehung

$$\left(\frac{\partial\psi_{1,m}}{\partial T}\right)^2\sigma^2_{T,m} = \left[\frac{1}{\rho_m^2 RT_m^2}\left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)\right]^2\sigma^2_{T,m} \quad . \tag{12.36}$$

Mit den Gln.(3.8) sowie (3.44), (12.34) und (12.36) ergibt sich unmittelbar die Beziehung (3.45); mit ihrer Hilfe lassen sich die Varianzen für die Anpassung einer Fundamentalgleichung an die p,ρ,T-Daten auch mit Hilfe einer p-expliziten thermischen Zustandsgleichung berechnen.

Im übrigen wird aus Gl.(3.45) deutlich, daß die Varianz der Fehlerquadrate in K um den quadratischen Fehler $(\rho^2RT)^2$ gegenüber den Varianzen von Fehlerquadraten in p reduziert sind; dies ist derselbe Faktor, um den sich auch die Fehlerquadrate von K und p selbst unterscheiden.

2. Herleitung der Varianz für das Maxwellkriterium

Für die indirekte Anpassung des Maxwellkriteriums nach Gl.(3.46) in Tabelle 2 läßt sich die Varianz $\sigma^2_{\psi_{2,m}}$ der auftretenden Fehlerquadrate $\psi^2_{2,m}$ nach der Vorschrift (3.8) berechnen.

Im Fehlerquadrat $\psi^2_{2,m}$ des Maxwellkriteriums treten die Meßgrößen T_m, $p_{s,m}$, ρ'_m, ρ''_m auf. Die Varianz $\sigma^2_{\psi_{2,m}}$ ist also eine Funktion der Varianzen der beteiligten Meßgrößen, die nach der Fehlerfortpflanzung entsprechend der Gl.(3.8) zu ermitteln ist:

- Varianzanteil aus dem Druckmeßfehler

$$\left(\frac{\partial\psi_{2,m}}{\partial p_s}\right)^2 \sigma^2_{p_s,m} = \left[\frac{1}{RT}\left(\frac{1}{\rho''_m}-\frac{1}{\rho'_m}\right)\right]^2 \sigma^2_{p_s,m} \tag{12.37}$$

- Varianzanteil aus dem Dichtemeßfehler auf der Siedelinie

$$\left(\frac{\partial\psi_{2,m}}{\partial\rho'}\right)^2 \sigma^2_{\rho',m} = \left[\frac{p_{s,m}}{RT_m\rho'^2_m}-\frac{1}{\rho'_m}-\frac{1}{\rho_k}\frac{\partial\phi^r}{\partial\delta'}\right]^2 \sigma^2_{\rho,m} \tag{12.38}$$

$$= \left[\frac{1}{RT_m\rho'^2_m}\left(p_{s,m}-\rho'_m RT\left(1+\frac{1}{\rho_k}\frac{\partial\phi^r}{\partial\delta'}\right)\right)\right]^2 \sigma^2_{\rho',m} \quad . \tag{12.39}$$

In der eckigen Klammer steht die reduzierte Differenz zwischen Meßgröße $p_{s,m}$ auf der Siedelinie und dem Funktionswert für p, vgl. auch Gl.(2.11). Ausgehend von der Annahme, daß der Funktionswert als der wahre Funktionswert anzusehen ist - auch wenn dieser durch eine Hilfsgleichung ermittelt wird - stellt der quadrierte Inhalt der eckigen Klammer im Mittel die reduzierte Varianz des Dampfdruckes $p_{s,m}$ dar. Daher kann anstelle von Gl.(12.39) gelten:

$$\left(\frac{\partial\psi_{2,m}}{\partial\rho'}\right)^2 \sigma^2_{\rho',m} = \left(\frac{1}{RT_m\rho'^2_m}\right)^2 \sigma^2_{p_s,m}\,\sigma^2_{\rho',m} \quad . \tag{12.40}$$

- Varianzanteil aus dem Dichtemeßfehler auf der Taulinie

$$\left(\frac{\partial\psi_{2,m}}{\partial\rho''}\right)^2 \sigma^2_{\rho'',m} = \left[\frac{p_{s,m}}{RT_m\rho''^2_m}-\frac{1}{\rho''_m}-\frac{1}{\rho_k}\frac{\partial\phi^r}{\partial\delta}\right]^2 \sigma^2_{\rho'',m} \tag{12.41}$$

wie auf der Siedelinie gilt auch hier analog

$$\left(\frac{\partial\psi_{2,m}}{\partial\rho''}\right)^2 \sigma^2_{\rho'',m} = \left(\frac{1}{RT_m\rho''^2_m}\right)^2 \sigma^2_{p_s,m}\,\sigma^2_{\rho'',m} \quad . \tag{12.42}$$

- Varianzanteil aus dem Temperaturmeßfehler

$$\left(\frac{\partial \psi_{2,m}}{\partial T}\right)^2 \sigma^2_{T,m} = \left[\frac{-p_{s,m}}{RT_m^2}\left(\frac{1}{\rho'_m} - \frac{1}{\rho''_m}\right) + \frac{\tau_m^2}{T_k}\frac{\partial \phi^r}{\partial \tau}\right]^2 \sigma^2_{T,m} \quad . \tag{12.43}$$

Da in der Regel bei der indirekten Anpassung der erforderliche T, p_s, ρ', ρ'' - Datensatz aus über der Temperatur vorkorrelierten p_s^v, ρ'^v, ρ''^v - Werten besteht, vgl. Abschn. 3.2, ist der Varianzanteil aus dem Temperaturmeßfehler zu Null zu setzen. Die Varianz der Fehlerquadrate für das Maxwellkriterium ergibt sich nun nach Gl.(3.8) aus den obigen Anteilen zu, vgl. Gl.(3.47) in Tabelle 2:

$$\sigma^2_{\psi_{2,m}} = \left[\frac{1}{RT_m}\left(\frac{1}{\rho''^v_m} - \frac{1}{\rho'^v_m}\right)\right]^2 \sigma^2_{p_s^v,m} + \left(\frac{1}{RT_m \rho'^{v2}_m}\right)^2 \sigma^2_{p_s^v,m}\,\sigma^2_{\rho',m}$$

$$+ \left(\frac{1}{RT_m \rho''^{v2}_m}\right)^2 \sigma^2_{p_s^v,m}\,\sigma^2_{\rho'',m} \tag{12.44}$$

Schon eine grobe Abschätzung zeigt, daß der Einfluß der Dichtemeßfehler sehr gering ist und die Varianz fast ausschließlich vom Druckmeßfehler und vom Dichte- bzw. Temperaturniveau bestimmt wird.

12.4. Datensatz der orthobaren Dichten für Sauerstoff

Tabelle 22: Ausgewählter Datensatz der orthobaren Dichten der siedenden Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes für Sauerstoff, vgl. Abschn.4.3.3 Sättigungsdichten ohne Literaturangabe sowie alle Dampfdrücke für T < 150 K sind berechnete Werte

T/K	p_s/bar	ρ'/(mol/l)	Lit.	ρ''/(mol/l)	Lit.
54.361	0.00146332	41.0192		0.000323886	
56.000	0.00241639	40.7314		0.000519249	
58.000	0.00427513	40.4435		0.000887179	
60.000	0.00725808	40.1554		0.00145640	
61.431	0.0103585	39.8578	[38]	0.00203063	
62.000	0.0118729	39.8670		0.00230639	
64.000	0.0187810	39.5782		0.00353596	
66.000	0.0288192	39.2889		0.00526455	
66.999	0.0353193	39.1302	[25]	0.00635801	
67.163	0.0364953	39.0533	[38]	0.00655406	
68.000	0.0430191	38.9990		0.00763308	
68.357	0.0460831	38.9404	[25]	0.00813415	
69.310	0.0551629	38.8733	[48]	0.00960632	
69.511	0.0572559	38.7890	[48]	0.00994275	
72.622	0.0989955	38.3014	[48]	0.0164792	
74.133	0.126827	38.1108	[48]	0.0207020	
74.219	0.128585	38.0346	[38]	0.0209659	
74.999	0.145457	37.9773	[25]	0.0234838	
76.233	0.175786	37.8014	[48]	0.0279499	
76.944	0.195462	37.6920	[48]	0.0308117	
77.204	0.203086	37.6358	[48]	0.0319138	
77.224	0.203682	37.6545	[48]	0.031998	
78.735	0.252983	37.4389	[48]	0.0390465	
80.391	0.317557	37.1442	[38]	0.0481038	
80.966	0.342824	37.0826	[48]	0.0516039	
81.557	0.370435	37.0122	[25]	0.0554040	
83.828	0.493376	36.6435	[49]	0.0720615	
83.887	0.496951	36.6420	[48]	0.0725404	
85.047	0.571489	36.4701	[48]	0.0824623	
85.217	0.583112	36.4482	[48]	0.0839997	
85.448	0.599202	36.4076	[48]	0.0861238	
85.638	0.612695	36.3951	[48]	0.0879015	
86.098	0.646250	36.3326	[48]	0.0923220	
86.448	0.672911	36.2576	[48]	0.0957978	
86.548	0.680655	36.2201	[48]	0.096809	
87.198	0.732699	36.1514	[48]	0.103582	
87.327	0.743387	36.1081	[38]	0.104969	
87.468	0.755207	36.1014	[48]	0.106500	
87.761	0.780239	36.0747	[25]	0.109736	
88.489	0.845230	35.9607	[48]	0.118103	
88.959	0.889369	35.8826	[48]	0.123756	
88.979	0.891286	35.8638	[48]	0.124001	
93.838	1.46070	35.0897	[38]	0.195363	
94.530	1.56027	35.0055	[25]	0.207615	
100.421	2.63101	34.0284	[38]	0.336803	

Tabelle 22 (Fortsetzung): Ausgewählter Datensatz der orthobaren Dichten der siedenden Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes für Sauerstoff, vgl. Abschn. 4.3.3 Sättigungsdichten ohne Literaturangabe sowie alle Dampfdrücke für T < 150 K sind berechnete Werte

T/K	p_s/bar	ρ'/(mol/l)	Lit.	ρ"/(mol/l)	Lit.
100.810	2.71722	33.9900	[25]	0.347058	
105.900	4.05038	33.1087	[25]	0.504115	
105.967	4.07064	33.0866	[38]	0.506486	
111.675	6.08885	32.0580	[38]	0.741912	
111.736	6.11372	32.0708	[25]	0.744812	
116.612	8.35302	31.1142	[38]	1.00692	
117.209	8.66297	31.0314	[25]	1.04344	
120.060	10.2588	30.4300	[36]	1.23290	
121.623	11.2183	30.0990	[36]	1.34812	
121.788	11.3232	30.0867	[25]	1.36079	
122.711	11.9231	29.8690	[36]	1.43351	
123.104	12.1853	29.7830	[36]	1.46545	
124.404	13.0823	29.4980	[36]	1.57544	
127.064	15.0636	28.9010	[36]	1.82293	
128.472	16.1950	28.5909	[25]	1.96738	
129.716	17.2442	28.2760	[36]	2.10356	
130.277	17.7329	28.1590	[25]	2.16777	
130.962	18.3430	27.9600	[36]	2.24867	
131.967	19.2651	27.7190	[36]	2.37255	
133.544	20.7783	27.3000	[36]	2.58034	
134.703	21.9435	26.9820	[36]	2,74445	
135.062	22.3138	26.9039	[25]	2.79740	
136.881	24.2594	26.3720	[36]	3.08244	
137.779	25.2637	26.1061	[25]	3.23440	
138.694	26.3176	25.8290	[36]	3.39774	
139.633	27.4320	25.5270	[36]	3.57508	
140.760	28.8145	25.1633	[25]	3.80229	
140.902	28.9922	25.1180	[36]	3.83212	
141.207	29.3766	25.0223	[25]	3.89715	
142.435	30.9624	24.5800	[36]	4.17317	
143.686	32.6419	24.1160	[36]	4.48062	
143.749	32.7282	24.1072	[25]	4.49688	
145.861	35.7220	23.2380	[36]	5.09365	
145.912	35.7967	23.2254	[25]	5.10945	
147.445	38.0993	22.5160	[36]	5.62272	
148.296	39.4255	22.0517	[25]	5.94553	
149.011	40.5672	21.6990	[36]	6.24326	
149.953	42.1107	21.1407	[25]	6.68203	
150.000	42.1890	21.1093	[35]	6.71588	[35]
150.540	43.0960	20.7640	[35]	6.98934	[35]
153.003	47.4405	18.6351	[35]	8.81596	[35]
153.504	48.3695	17.9819	[35]	9.40973	[35]
153.604	48.5570	17.8288	[35]	9.54411	[35]
154.004	49.3141	17.0944	[35]	10.2129	[35]
154.104	49.5053	16.8819	[35]	10.4410	[35]

Tabelle 22 (Fortsetzung): Ausgewählter Datensatz der orthobaren Dichten der siedenden Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes für Sauerstoff, vgl. Abschn. 4.3.3 Sättigungsdichten ohne Literaturangabe sowie alle Dampfdrücke für T < 150 K sind berechnete Werte

T/K	p_s/bar	ρ'/(mol/l)	Lit.	ρ''/(mol/l)	Lit.
154.105	49.5072	16.8631	[35]	10.4441	[35]
154.204	49.6974	16.6163	[35]	10.6941	[35]
154.304	49.8903	16.2850	[35]	10.9942	[35]
154.401	50.0783	15.9256	[35]	11.3567	[35]
154.495	50.2614	15.4006	[35]	11.8848	[35]
154.505	50.2809	15.3037	[35]	11.9036	[35]
154.515	50.3005	15.2412	[35]	12.0254	[35]
154.528	50.3259	15.1256	[35]	12.1817	[35]
154.545	50.3593	14.9318	[35]	12.3380	[35]
154.549	50.3671	14.8693	[35]	12.4161	[35]
154.551	50.3710	14.8193	[35]	12.4505	[35]
154.565	50.3985	14.5506	[35]	12.5911	[35]
154.571	50.4103	14.4287	[35]	12.8755	[35]
154.571	50.4103	14.4568	[35]	12.7630	[35]

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name		Johannes Ewers
geboren		23.8.1947 in Salzkotten - Verne Kreis Paderborn
Familienstand		verheiratet, 2 Kinder

Ausbildung

Schule	1954 - 1959	Volksschule in Verne
	1959 - 1967	Altspr. Quirinus Gymnasium mit Internat in Neuss Abschluß: Abitur
Maschinenbau-praktika	1967 - 1968 1973 - 1974 1974	Fa. Bauer & Schaurte, Neuss Fa. Uden & Co., Geesthacht Fa. Jördens & Co., Braunschweig
Wehrdienst	1968 - 1969	Grundwehrdienst
Studium	WS 1969/70 - SS 1974	Allgemeiner Maschinenbau an der Technischen Universität Braunschweig
Examen	25. 7. 1974	Diplom-Ingenieur
Schwerpunkte		Thermodynamik (Diplomarbeit) Verfahrenstechnik Kernreaktortechnik

Berufliche Tätigkeit

Studentische Hilfskraft	1970 - 1972	Institut für Strömungsmaschinen Technische Universität Braunschweig
	1972 - 1974	Institut für Thermodynamik Technische Universität Braunschweig
Wissenschaftlicher Assistent	9.74 - 3.75	Institut für Thermodynamik Technische Universität Braunschweig (Direktor: Prof.Dr.-Ing. H.J. Löffler)
	seit 4. 75	Institut für Thermo- und Fluiddynamik - Arbeitsgruppe Experimentelle Thermodynamik - Ruhr-Universität Bochum (Leiter: Prof.Dr.-Ing. W. Wagner)

DER DRUCKER - Buscheystraße 138 - 4630 Bochum - Tel. (02 34) 70 41 16